This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Stanford University Libraries
3 6105 000 662 895

94364

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XLII.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XLII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDSIEBZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

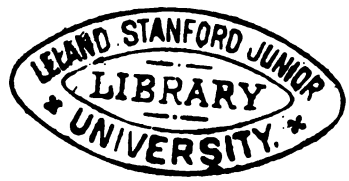
HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

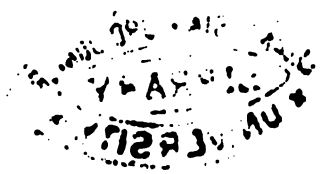
NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



a.24738.



Inhalt.

Neue Folge. Band XLII.

Erstes Heft.

Seite

I. G. Hüfner und E. Albrecht. Ueber die Durchlässigkeit des Wassers für Licht von verschiedener Wellenlänge . . 1

II. S. Arrhenius. Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe 18

III. K. R. Koch. Ueber eine Veränderung, welche die Oberflächen der Electroden durch die Polarisation erfahren und über die Occlusion der Gase 77

IV. J. Bergmann. Die Inductionswage in Verbindung mit Disjunctor und Galvanometer 90

V. E. Lévay. Verhältniss der Stromarbeit zur chemischen Energie bei galvanischen Elementen 103

VI. R. Sissingh. Ueber das Kerr'sche magneto-optische Phänomen bei äquatorialer Magnetisirung an Eisen 115

VII. E. Lecher. Ueber die Messung der Dielectricitätsconstante mittelst Hertz'scher Schwingungen 142

VIII. H. Rubens. Ueber stehende electrische Wellen in Drähten und deren Messung 154

Seite

IX. A. Elsas. Ueber Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor 165

X. L. Natanson. Thermodynamische Bemerkungen 178

XI. P. Drude. Bestimmung der optischen Constanten des Kobalts 186

XII. K. Prytz. Intermittirende Quecksilberfallluftpumpe . . . 191

Geschlossen am 15. December 1890.

Zweites Heft.

I. A. Oberbeck. Ueber das Verhalten dünner Niederschlagsschichten gegen den electrischen Strom 193

II. A. Oberbeck und J. Edler. Ueber die electromotorischen Kräfte galvanischer Ketten 209

III. G. Wiedemann. Ueber die Bestimmung des Ohm . . . 227

IV. W. v. Siemens. Ueber das allgemeine Windsystem der Erde 257

V. J. Stefan. Ueber die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere 269

VI. H. Brückner. Ueber innere Reibung von Salzlösungen . . 287

VII. H. Kayser. Ueber den Ursprung des Banden- und Linienspectrums 310

VIII. S. Czapski. Ueber die Doppelbrechung schnell gekühlter Glasplatten 319

IX. S. Czapski. Zur Frage nach der Richtung der Brennlinien in unendlich dünnen optischen Büscheln 332

X. A. Appunn. Ueber Combinationstöne und Summationstöne 338

XI. Carlo Del Lungo. Ueber den Druck und das specifische Volumen der gesättigten Dämpfe 344

XII. M. Margules. Bemerkungen zu Hrn. Galitzine's Abhandlung: „Ueber das Dalton'sche Gesetz“ 348

XIII. Gg. H. Zahn. Ueber die Widerstandsmessung des Wismuths mit constantem und oscillirendem Strom 351

Geschlossen am 15. Januar 1891.

Drittes Heft.

Seite

I. W. König. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen . 353

II. J. J. Acworth. Beziehung zwischen Absorption und Empfindlichkeit sensibilisirter Platten 371

III. H. Hertz. Ueber die mechanischen Wirkungen electrischer Drahtwellen 407

IV. I. Klemenčič. Ueber die Untersuchung electrischer Schwingungen mit Thermoelementen 416

V. G. Wiedemann. Ueber die Bestimmung des Ohm . . . 425

VI. F. Braun. Beobachtungen über Electrolyse 450

VII. E. Riecke. Ueber electrische Ladung durch gleitende Reibung 465

VIII. E. Riecke. Das thermische Potential für verdünnte Lösungen 483

IX. A. Oberbeck. Ueber die Messung starker Ströme mit Hülfe des Spiegelgalvanometers 502

X. B. Walter. Eine charakteristische Absorptionserscheinung des Diamanten 505

XI. B. Walter. Ueber das α-Monobromnaphtalin 511

Geschlossen am 12. Februar 1891.

Viertes Heft.

I. C. Dieterici. Calorimetrische Untersuchungen 513

II. P. Drude und W. Voigt. Bestimmung der Elasticitätsconstanten einiger dichter Mineralien 537

III. W. König. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen . 549

IV. J. Elster und H. Geitel. Notiz über eine neue Form der Apparate zur Demonstration der lichtelectrischen Entladung durch Tageslicht 564

V. P. Drude und W. Nernst. Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf das Verhalten des Wismuths im Magnetfelde 568

VI. L. Arons und H. Rubens. Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in isolirenden Flüssigkeiten 581

Seit

VII. M. Wien. Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung 59

VIII. G. Stern. Ueber mikrophonische Tonstärkemessung . . . 62

IX. J. Mooser. Ueber die durch Zerstäuben der Kathode erhaltenen Metallschichten 63

X. K. Olszewski. Ueber das Absorptionsspectrum und über die Farbe des flüssigen Sauerstoffs 66

XI. P. Drude. Ueber die Brechung des Lichtes durch Metallprismen 66

XII. G. J. Michaëlis. Ueber die Moleculartheorie der Elasticität fester Körper 67

Berichtigung 68

Geschlossen am 1. März 1891.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. H. Rubens.
„ II. G. Wiedemann.
„ III. } J. J. Acworth.
„ IV. }
„ V. B. Walter.

1891. ANNALEN № 1.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLII.

I. *Ueber die Durchlässigkeit des Wassers für Licht von verschiedener Wellenlänge; von G. Hüfner und E. Albrecht.*

Soviel uns bekannt, sind ausser einigen Messungen von F. Boas[1]) exacte systematische Versuche über die vorstehende Frage bisher noch niemals durchgeführt worden. Zwar besitzen wir schon aus früherer Zeit Angaben über den Intensitätsverlust, den der sogenannte chemisch wirkende Antheil des gewöhnlichen Lichtes beim Durchgange durch reines Wasser erleidet. Wir erinnern in dieser Beziehung an einige Ergebnisse aus den photochemischen Untersuchungen von Bunsen und Roscoe[2]), ferner an die Resultate ähnlicher Messungen, die W. Hankel[3]) ausführte. Dagegen beziehen sich die von H. Wild[4]) mit seinem vortrefflichen Photometer gefundenen Zahlen lediglich auf die für das Auge direct sichtbaren Strahlen in ihrer Gesammtheit, sind also bloss Mittelwerthe, die über die Durchlässigkeit für die einzelnen farbigen Strahlen leider nichts aussagen; während endlich Glan's[5]) mit demselben Apparate ausgeführte Messungen nur für durch rothes Glas filtrirte Lichtstrahlen Geltung haben.

1) F. Boas, Beiträge zur Erkenntniss der Farbe des Wassers. Inauguraldiss. Kiel 1881. Boas arbeitete mit rothem, gelbem und blauem Lichte. Siehe hierüber die Bemerkungen weiter unten, p. 12.

2) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **101.** p. 245. 1857.

3) W. Hankel, Abhandl. der math.-phys. Cl. der Kgl. Sächs. Ges. Wiss. **6.** p. 84. 1864.

4) H. Wild, Pogg. Ann. **99.** p. 272. 1856; ferner **134.** p. 583. 1868.

5) Glan, Pogg. Ann. **141.** p. 66. 1870.

Nicht blos die Wichtigkeit, welche die Entscheidung unserer Frage für die Lösung jenes alten Problems besitzt, das uns in der Eigenfarbe der natürlichen Gewässer immer von Neuem entgegentritt, mehr noch ihr grosses physiologisches Interesse, die Bedeutung, die ihre Beantwortung namentlich für die Beurtheilung der biologischen Resultate der Tiefseeforschungen gewinnen muss, hat uns veranlasst, die Durchlässigkeit des Wassers für eine grössere Anzahl verschiedener Spectralfarben zu untersuchen und womöglich die entsprechenden Extinctionscoëfficienten genau festzustellen.

Allgemeiner Versuchsplan.

Die Methode unserer Untersuchung sollte im wesentlichen dieselbe sein, wie bei der quantitativen Spectralanalyse. Es kam also darauf an, unmittelbar über oder unter dem Spectrum eines direct von einer Lichtquelle zum Spectrophotometer gelangenden Lichtstrahles das Spectrum eines zweiten, ursprünglich gleich intensiven Strahles zu entwerfen, welcher aber durch eine längere Schicht reinen Wassers gegangen ist, und sodann die Intensitäten einer Reihe gleichnamiger Regionen beider Spectren miteinander messend zu vergleichen.

Zu den bezüglichen Messungen konnte somit das auf die Anwendung polarisirten Lichtes gegründete Spectrophotometer dienen, das der Eine von uns vor einiger Zeit beschrieben hat.[1]) In Betreff der speciellen Einrichtung des Apparates und seines Gebrauches muss auf jene Beschreibung verwiesen werden. Hier sei nur einiges Wenige davon wiederholt, weil es zum rascheren Verständniss unserer Versuchsanordnung nothwendig ist.

Die Trennung des Spectrums in zwei durch eine zarte Horizontallinie von einander getrennte Hälften ist bei unserem Apparate durch einen mit zwei planparallelen Flächenpaaren versehenen Flintglaskörper bewirkt, dessen eine scharfe Kante, in welcher zwei solcher Flächen unter bestimmtem spitzen Winkel zusammenstossen, unmittelbar vor dem Collimatorspalte und zwar so nahe an demselben gelegen ist, dass

1) G. Hüfner, Zeitschr. f. phys. Chem. **3**. p. 562. 1889.

man beide praktisch als in die gleiche Ebene fallend betrachten kann. Durch diesen Körper wird zugleich die gegenseitige Lage zweier paralleler Lichtbündel, die auf ihn fallen und durch ihn hindurchgehen, umgekehrt. Die halbschematische Zeichnung Fig. 1, in welcher die einzelnen Theile in halber Grösse und in der Anordnung wiedergegeben sind, welche gerade für den vorliegenden Zweck als die beste erfunden wurde, gibt davon eine genügende Vorstellung. Darin ist *m* das Collimatorrohr, *f* der fragliche Flintglaskörper. Bei *g* befindet sich die Ebene des Spaltes, bei *h* die halbirende Horizontalkante des Körpers; *r* und *r'* sind die beiden Lichtbündel, die in der Richtung der Pfeile zum Photometer kommen, und *n* ist ein vor der metallenen Fassung des Glaskörpers *f* angebrachtes Nicol'sches Prisma, durch welches der Strahl *r* vollständig polarisirt wird. In den Gang des anderen Strahles, *r'*, wird das diaphane Medium eingeschaltet, dessen Lichtschwächungsvermögen untersucht werden soll.

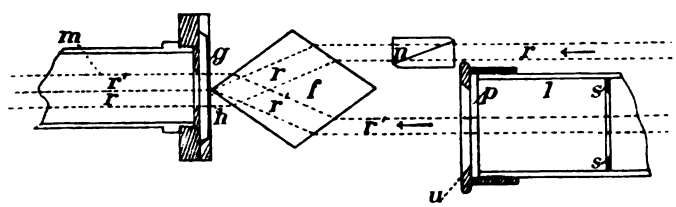


Fig. 1.

Das zu prüfende Wasser füllt man am besten in messingene Röhren ein, die innen sorgfältig mit scharfem Sande gereinigt, alsdann aber zur Vermeidung des Glanzes mit einer Reihe von gleichfalls messingenen, durch Salpetersäure schwarzgebeizten Blendungen versehen sind. Die Glasplatten, die zum Verschlusse der Röhre dienen, müssen, damit die Brechungsverhältnisse derselben die gleichen sind, aus der nämlichen Tafel geschnitten sein.

Um aus der Messung denjenigen Lichtverlust zu eliminiren, der durch die mehrmaligen Reflexionen beim Uebergange des Lichtes aus dem einen in ein anderes Mittel bedingt wird, kann man gleichzeitig zwei verschieden lange

Wassersäulen, z. B. eine 2,0 und eine 0,2 m lange, anwenden, deren eine, die kürzere, in den Gang des Strahles r, deren andere in denjenigen von r' zu liegen kommt. Die im Photometer beobachtete Helligkeitsdifferenz wird dann nur von der Länge einer Wassersäule erzeugt sein, um welche das eine Rohr kürzer ist als das andere.

Sollen solche Versuche unter Anwendung künstlichen Lichtes, z. B. von Petroleumlicht, ausgeführt werden, so sind hierzu wegen der geringen Flammenhöhe zwei besondere Lichtquellen nöthig, und es müssen dann die beiden Wassersäulen senkrecht gegeneinander gerichtet, und das aus der einen austretende Licht durch ein Vergleichsprisma in das Photometer geleitet werden. Dagegen ist es nicht nöthig, die Helligkeit beider Spectra schon vor Einlegung der Röhren gleich gross zu machen; wenn nur beide Röhren zugleich erst leer und sodann gefüllt vor den Apparat gebracht werden und in beiden Fällen gemessen wird, um wieviel dunkler das Spectrum des Strahles ist, der das lange Rohr durchlaufen hat, als das Spectrum desjenigen, der durch das kurze gegangen ist. Die Entfernung der beiden Lichtquellen vom Photometer wird dabei am besten die gleiche sein.

Wir haben in der That im Laufe des letzten Winters eine Reihe derartiger Versuche erst mit Petroleumlicht, später mit dem ungleich helleren Auer'schen Gaslichte angestellt, aber niemals ausreichend sichere Resultate erhalten. Wohl lehrten diese Versuche bereits übereinstimmend, dass die Lichtabsorption durch das Wasser auf der minder brechbaren Seite des Spectrums am grössten ist, und dass sie gegen das brechbarere Ende hin verhältnissmässig rasch abnimmt; allein infolge der Enge der Röhren, die ihrerseits durch die geringe Höhe und Breite des gleichmässig leuchtenden Flammentheiles bestimmt war, ging erstaunlich viel Licht verloren, und so war namentlich die genaue Photometrie der blauen, selbst schon der blaugrünen Strahlen des Spectrums — auch bei 0,5 mm Breite des Collimatorspaltes — äusserst schwierig, ja beinahe schon unmöglich gemacht.

Es blieb uns, sollte das Spectrophotometer mit mehr Glück benutzt werden, nichts anderes übrig, als auf künstliche Lichtquellen ein für alle Mal zu verzichten und die

Ausführung der Versuche lieber auf dauernd sonnenhelle, womöglich wolkenlose, Tage zu verschieben. In dieser Beziehung bot der schöne September dieses Jahres die beste Gelegenheit.

Endgültige Versuchsanordnung.

Die Anwendung des Sonnenlichtes gestattete uns folgende endgültige Versuchsanordnung.

Auf den vor dem Fenster stehenden Heliostaten folgt zunächst eine mattgeschliffene Glasplatte, mit welcher die Oeffnung im Fensterladen des Dunkelzimmers geschlossen ist, und auf diese eine grosse Collectivlinse von 23 cm Brennweite und 10,5 cm Oeffnung in solcher Entfernung von der Platte, dass die letztere genau in der Focalebene der ersteren liegt. Hierauf kommt, in der Richtung des Mittelstrahles gelegen, die die Wassersäule einschliessende Messingröhre und endlich das Photometer.

Die Einschaltung der mattgeschliffenen Platte hat den Zweck, das durch die Spiegelung am Heliostaten theilweise polarisirte Licht wiederum zu depolarisiren; denn die Construction unseres Photometers setzt ja, wie die Beschreibung[1]) lehrt, voraus, dass die am Apparate ankommenden Strahlen nur aus gewöhnlichem Lichte bestehen. Um nun das so depolarisirte, dafür aber auch sehr zerstreute Licht wieder zu parallelstrahligen Bündeln zu vereinigen, dazu dient die grosse Collectivlinse.

Das an drei Punkten seiner Länge unterstützte Messingrohr *l* (vgl. Fig. 1), in dem sich das Wasser befindet, hat 2 m Länge und 28 mm lichte Weite. Es ist, wie oben erwähnt, mit Blendungen (siehe Fig. 1) und zwar mit 20 derselben von je 2 mm Breite versehen, sodass der Durchmesser des austretenden Strahlenbündels auf 24 mm vermindert ist. Das Rohr besteht aber nicht aus einem einzigen Stücke allein, sondern ist absichtlich aus zwei wasserdicht aneinandergeschraubten Theilen zusammengesetzt, einem längeren von 180 und einem kürzeren von nur 20 cm Länge. Zwischen diese beiden ungleichen Röhrenstücke lässt sich, so

1) G. Hüfner, l. c. p. 565.

oft es nöthig, eine gläserne Verschlussplatte einpressen, welche wiederum aus derselben Tafel geschnitten ist, wie diejenigen (p), die sich vor den äusseren Rohröffnungen befinden und daselbst durch Schraubenmuttern (u) mit zwischengelegter Lederscheibe wasserdicht aufgepresst sind. Auf diese Weise ist es möglich gemacht, das Rohr entweder seiner ganzen Länge nach, also auf 2 m Länge, oder nur auf eine Strecke von 20 cm mit Wasser zu füllen. Ist nur die kürzere Abtheilung gefüllt, so unterbleibt der Glasverschluss des längeren Stückes. Das Rohr bewahrt, mag es die lange oder die kurze Wassersäule enthalten, immer die gleiche, unverrückbare Lage, und die durchgehenden Strahlen treffen immer genau auf dieselbe Stelle des Glaskörpers f des Photometers. Oberhalb des Messingrohres gelangt ein anderes Bündel, r, von der grossen Collectivlinse ausgehender Parallelstrahlen direct zum Photometer, und zwar zum Nicol n.

Es mag noch bemerkt werden, dass zum Zwecke der Abhaltung jeglichen störenden Lichtes vom Auge des Beobachters der Oculartheil des Photometers von einem aus dunkler Pappe gefertigten Gehäuse umstellt und dass die jedesmalige Ablesung des Einstellungswinkels am Theilkreise durch Hervorziehung eines Wachslichtchens ermöglicht ist, das während der Beobachtung selbst hinter dem Gehäuse versteckt bleibt.

Die Aufgabe ist nun, unmittelbar nacheinander zwei Versuchsreihen durchzuführen. In der ersten vergleicht man die Intensität der gleichnamigen Spectralfarben der Strahlen r und r', nachdem r' die kurze, in der zweiten, nachdem er die lange Wassersäule durchlaufen hat. In beiden Fällen wird sich das Spectrum von r' gegenüber demjenigen von r sehr wesentlich verdunkelt zeigen, und zwar wird diese Verdunkelung hauptsächlich durch die Einschaltung des Rohres als solches veranlasst sein; denn selbst das ganz leere Rohr übt in dieser Hinsicht schon einen sehr beträchtlichen Einfluss aus. Da indessen die Helligkeitsdifferenz durch Einschaltung der langen Wassersäule doch noch merklich erhöht wird, so kann man aus diesem Plus, dessen Werth in den einzelnen Spectralregionen durch Messung sich sicher

ermitteln lässt, den Extinctionscoëfficienten des Wassers für die verschiedenen Wellenlängen sehr einfach berechnen.

Sei nämlich die nach Durchstrahlung einer 20 cm langen Wassersäule noch übrig bleibende Lichtstärke irgend eines Farbentones J und die Intensität desselben Farbentones nach Durchstrahlung einer 10 Mal längeren Wassersäule J', so gilt zunächst die Proportion:

$$J : J' = 100 : x,$$

d. h. man erfährt aus Gleichung:

$$x = 100 . \frac{J'}{J}, \tag{1}$$

wieviel Procente jener Strahlengattung von einer 180 cm dicken Wasserschicht hindurchgelassen werden.

Vor der Ausführung der Versuche gaben wir dem Collimatorspalte ein für alle Mal eine Breite von nur 0,05 mm, während der Ocularspalt so weit geöffnet ward, dass er dem Auge in der deutlichen Sehweite etwa 1,5 mm breit erschien. In der Gegend zwischen den Fraunhofer'schen Linien B und C entsprach seine Breite einem Intervall von 23 μ, zwischen C und D einem solchen von 18 μ, zwischen D und E von 11 μ, zwischen E und F von 8 μ und zwischen F und G von 6 μ.

Da sich ferner zeigte, dass die Helligkeitsdifferenz der beiden aneinandergrenzenden Spectren schon nach Einschaltung der kurzen Wassersäule eine so grosse war, dass es einer Drehung des analysirenden Nicols bis über 70° bedurfte — dieser Winkel heisse φ —, ehe beide Hälften eines durch die Ocularschieber ausgeschnittenen Streifens gleich hell erschienen, und dass dann bei Einschaltung der langen Wassersäule der betreffende Drehungswinkel — er sei mit φ' bezeichnet — selbst für die stärkst absorbirten Strahlen infolge der Gültigkeit des Cosinusquadratgesetzes nur um wenige Grade grösser wurde, so haben wir in unseren entscheidenden Versuchsreihen die Helligkeitsdifferenz von r und r' sogleich von vornherein durch ein in den Gang von r eingeschaltetes und vor dem Nicol n befestigtes Rauchglas vermindert. Dadurch wuchsen die Unterschiede der correspondirenden Drehungswinkel, $\varphi' - \varphi$, und eine um einen bestimmten Bruchtheil eines Grades fehlerhafte Bestimmung

eines oder beider Winkel musste natürlich jetzt bei grösserer Winkeldifferenz auf die Feststellung des Verhältnisses J'/J einen minder schädlichen Einfluss ausüben, als wenn jene Winkeldifferenz selbst nur eine kleine war.

Zugleich war aber ein solches Rauchglas auch ein nützliches Vexirmittel. Da nämlich dasselbe durchaus kein völlig gleichmässiges, sondern vielmehr ein schwach elective Extinctionsvermögen besass, so ergab sich bei seiner Anwendung trotz gleicher Reihenfolge der nacheinander untersuchten Spectralregionen eine andere Folge von Winkelgrössen, als früher, wo es nicht angewandt worden. Erst nach Berechnung der J- und J'-Werthe aus den beobachteten Grössen von φ und φ' und bei Aufstellung des Quotienten J'/J konnte sich zeigen, ob der Gang der Lichtabsorption, die das Wasser auf die verschiedenen Farben ausübt, gegen das Ende solcher Versuchsreihen der gleiche geblieben war, wie am Anfange derselben. So diente also die Einschiebung des Rauchglases als ein heilsames Gegenmittel gegen etwaige Selbsttäuschung. Denn gar zu leicht erliegt man bei derartigen, auf die Empfindlichkeit des eigenen Auges gegründeten Messungen, wenn auch unbewusst, dem Drange, während der Beobachtung selbst ein ganz bestimmtes, mit früheren übereinstimmendes, wenn auch vielleicht dem wirklichen Thatbestande widersprechendes Resultat zu erzwingen, nur weil man es von vornherein um der früheren willen als richtig voraussetzte.

Auf die Herstellung des zu solchen Versuchen zu benutzenden *destillirten Wassers* muss nach den übereinstimmenden Erfahrungen vieler Beobachter die allergrösste Sorgfalt verwendet werden. Wir haben uns dasselbe unmittelbar vor jedem Paare zusammengehöriger Versuchsreihen frisch bereitet. Ein nochmaliges Filtriren desselben haben wir aber sehr bald unterlassen; denn selbst wenn wir das feinste schwedische Filtrirpapier dazu verwandt hatten, erwies sich das Wasser nach dieser Operation meist weniger transparent, als vor derselben, besonders für die brechbareren Strahlen.[1])

1) Vergleiche über derartige Erfahrungen, die bereits von mehreren Beobachtern gemacht sind, die Bemerkungen von M. J. L. Soret in den

Wir stellten unsere Versuche in zehn verschiedenen Spectralregionen an: 1) im Roth, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C*, speciell bei den Wellenlängen 658—671 μ; 2) im Orange und Gelb zwischen *C* und *D* und zwar einmal näher bei *C*, bei 622—640 μ, sodann näher bei *D*, bei 593—611 μ; 3) im Gelbgrün zwischen *D* und *E*, zunächst bei 571—582 und weiter bei 546—557 μ; 4) im Grünblau zwischen *E* und *F*, bei 523—531 μ und bei 502—510 μ; 5) im Hellblau in der Umgebung von *F*, speciell bei 483 bis 491 μ, und endlich 6) im dunkleren Blau zwischen *F* und *G*, bei 465—471 μ und bei 446—452 μ.

Weiter gegen das brechbarere Ende hin waren sichere Bestimmungen nicht mehr möglich, einmal wegen zu geringer Lichtstärke, mehr aber noch wegen des wechselnden Einflusses von allerlei trübenden Bestandtheilen, die sich kaum vollständig aus dem Wasser entfernen lassen. Aber auch weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin war keine Messung mehr ausführbar; die Strahlen von 730 μ Wellenlänge und darüber erschienen uns bereits als vollständig ausgelöscht.

Da die Intensitätsmessung bei Anwendung unseres Photometers auf der Herstellung gleicher Helligkeit in zwei aneinander grenzenden Feldern beruht und diese durch Drehung eines Nicols um eine bestimmte Anzahl Grade geschieht, deren Betrag φ, bez. φ', jedesmal an einem Theilkreise abgelesen werden muss, so wurden, um den Punkt gleicher Helligkeit möglichst sicher zu ermitteln, für jede einzelne Region stets mehrere Einstellungen gemacht, und zwar Einstellungen in je zwei verschiedenen Quadranten. In den beiden ersten Versuchsreihen wurden je zwei oder auch drei solcher Doppeleinstellungen zur Erlangung eines brauchbaren Mittelwerthes von φ, bez. φ', für genügend erachtet; in den beiden letzten aber, welche übrigens beide einander ergänzen, wurden dazu jedesmal fünf Doppeleinstellungen vollführt, sodass man deren Resultate wohl als die genauesten (natür-

Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période. 61. p. 338, an deren Schlusse es heisst: „Il résulte de là que si l'on veut opérer avec précision, il faut autant que possible éviter les filtrations."

lich auch nur für das jeweilen benutzte Wasser gültig) betrachten darf.

Die Versuche wurden an vier verschiedenen, völlig nebelfreien und wolkenlosen Septembertagen ausgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die in unseren einzelnen Versuchsreihen ermittelten *Procente an Licht verschiedener Wellenlänge* zusammengestellt, *welche von einer 180 cm langen Wassersäule bei einer zwischen 17° und 18° C. schwankenden Temperatur hindurchgelassen werden.*

Tabelle I.

Wellenlänge	Durchgelassene Procente.				Mittelwerthe
671—658	48,11	50,55	—	49,08	49,25
640—622	60,60	57,98	61,93	—	60,17
611—593	63,16	64,42	63,54	—	63,70
582—571	—	84,48	80,74	79,30	81,50
557—546	89,41	84,21	88,26	—	87,29
531—523	93,09	92,12	91,59	—	92,27
510—502	93,13	92,82	91,96	—	92,63
491—483	93,89	95,02	—	91,83	93,58
471—465	—	95,35	—	95,04	95,19
452—446	94,88	95,87	—	94,42	95,06

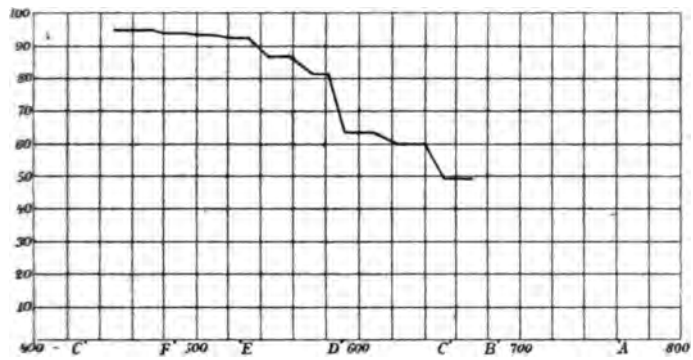
Das Resultat unserer Versuche ist hiernach zweifellos und zugleich sehr lehrreich.

Wie schon unsere ersten, bei künstlicher Beleuchtung angestellten Versuche, so zeigen auch diese, dass die Lichtextinction durch das Wasser im allgemeinen um so mehr zunimmt, je länger die Lichtwellen werden; allein sie lehren noch mehr. Schon andere Beobachter[1]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass das Spectrum des reinen Wassers bei genügend dicker Schicht des letzteren mehrere Absorptionsbänder zeigt: ein breites im Roth, von *A* bis *C* reichend (in der Mitte ein wenig heller), und ein zweites im Orange, näher der *D*-Linie. Die Existenz solcher Bänder an ziemlich

1) Schönn, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 670 1878. Russell und Lapraik, Nature. 22. p. 368. 1880. Die Letzteren haben in ihrer Abhandlung sogar eine Abbildung davon gegeben. Soret und Sarasin, Arch. d. sc. phys. et natur. III. période. 11. p. 327 ff. 1884.

den gleichen Stellen[1]) geht auch aus unseren Messungen hervor.

Construirt man nämlich mit Hülfe unserer Zahlenmittel eine Curve, deren Abscissen die Wellenlängen, deren Ordinaten die durchgelassenen Lichtmengen angeben, so sieht man (vgl. Fig. 2), dass dieselbe durchaus keinen gleichmässigen Verlauf hat, sondern dass sie vielmehr sowohl in der Gegend von *D*, wie in derjenigen von *C* sehr entschiedene Sprünge aufweist.



Wellenlängen in μ

Fig. 2.

Der starke Absorptionsstreifen im Grün dagegen, den zuerst H. W. Vogel[2]) bei der spectroskopischen Untersuchung des aus dem Wasser der blauen Grotte zu Capri kommenden Lichtes wahrnahm und den später Aitken[3]) im Spectrum des Mittelmeerwassers abermals auffand, ist nach

1) Nur „ziemlich"; denn auf unserer Fig. 2 greift das breite im Roth befindliche Band etwas über die *C*-Linie in das Intervall zwischen *C* und *D* herüber, während es bei Russell und Lapraik scharf mit *C* abschneidet. Diese Verschiedenheit ist wahrscheinlich nur die Folge der geringen Dispersion im rothen Theile des Spectrums. Vielleicht war nämlich der Ocularspalt unseres Apparates für die feinere Ausmittelung und die schärfere Abgrenzung verschiedener Intensitätsstufen in dieser Gegend etwas zu breit.

2) H. W. Vogel, Pogg. Ann. **156.** p. 325. 1875. „Die beiden Linien *E* und *b*", heisst es dort, „flossen zu einem deutlichen dicken Absorptionsstreifen zusammen."

3) Aitken, Beibl. **7.** p. 372. 1883.

unseren [1]) Beobachtungen im Spectrum des *reinen* Wassers durchaus nicht vorhanden; er kommt also wohl dem Mittelmeerwasser eigenthümlich zu.

Wir wenden uns jetzt zu den *absoluten* Werthen unserer Messungsresultate.

Es ist bereits im Eingange zu dieser Abhandlung mitgetheilt worden, dass exacte Messungen der wirklichen Lichtmengen, die vom Wasser absorbirt werden, aus früherer Zeit nur vereinzelt vorliegen und dass die wenigen Versuche, die sich auf die Absorption farbigen Lichtes beziehen, nur drei Farben, Roth, Gelb und Blau, betreffen. Von diesen dreien aber war wiederum nur das Gelb (in Boas' Versuchen) wahrhaft homogenes Licht, nämlich Natriumlicht; dagegen hatten sich sowohl Boas wie Glan ihr rothes Licht durch Benutzung eines rothen Glases, Boas sein Blau durch Herbeiziehung einer Kupfervitriollösung erzeugt. Immerhin lassen auch die so gewonnenen Resultate mit unseren eigenen Messungsresultaten einen recht guten Vergleich zu.

Die drei Beobachter, Wild, Glan und Boas, haben die Resultate ihrer bezüglichen Messungen als Werthe des sogenannten Absorptionscoëfficienten [2]) bezeichnet und unter diesem die Lichtmenge verstanden, welche übrig bleibt, wenn ein Lichtstrahl von der Intensität 1 die Längeneinheit des absorbirenden Mediums durchlaufen hat. Als solche Längeneinheit aber hatte Wild anfangs [3]) den Pariser Zoll gewählt, später [4]) den Decimeter, während Glan und Boas den Centimeter.

Wir wählen als Maass des Lichtschwächungsvermögens eines diaphanen Körpers ein für alle Mal den von Bunsen und Roscoe [5]) eingeführten Extinctionscoëfficienten, worunter man bekanntlich den reciproken Werth der Schichtendicke zu verstehen hat, nach deren Durchstrahlung die ursprüng-

1) Dasselbe fanden Soret und Sarasin, Arch. d. sc. phys. et natur. III. période. **11.** p. 328. 1884.

2) Wild nennt diesen Coëfficienten später (Pogg. Ann. **134.** p. 583. 1868) „Durchsichtigkeitscoëfficienten".

3) Wild, Pogg. Ann. **99.** p. 272. 1856.

4) Wild, Pogg. Ann. **134.** p. 583. 1868.

5) Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. **101.** p. 237. 1857.

liche Lichtintensität bis auf $^1/_{10}$ vermindert ist, und ertheilen ihm das Zeichen ε.

Da nun zwischen der ursprünglichen Intensität eines Lichtstrahles J und der nach Passirung eines diaphanen Mediums übrig bleibenden Lichtstärke J' allgemein die Beziehung besteht:

$$J' = \frac{J}{n^m}, \tag{2}$$

worin $1/n$ den Bruchtheil, bis auf welchen der Strahl beim Durchgange durch die Schichteinheit geschwächt wird, und m die Anzahl der durchlaufenen Schichteinheiten bedeutet, so erhält man, wenn $J = 1$ und $J' = {}^1/_{10}$ gesetzt wird, zunächst:

$$m \log n = 1, \tag{3}$$

und wenn wir weiter — gemäss der Definition des Extinctionscoëfficienten — anstatt m das Zeichen $1/\varepsilon$ einführen:

$$\log n = \varepsilon. \tag{4}$$

Da andererseits nach Gleichung (2):

$$m \log n = \log J - \log J',$$

so gilt, wenn wir beiden Grössen, sowohl J wie m, den Werth 1 beilegen:

$$\log n = -\log J' \text{ oder} \tag{5}$$

$$\varepsilon = -\log J'. \tag{6}$$

Als Einheit der Schichtendicke m aber wählt man in der quantitativen Spectralanalyse aus practischen Gründen allgemein den *Centimeter*.[1]) Die in unseren Versuchen gemessenen Lichtstärken bezogen sich auf eine Dicke der Wasserschicht = 180 cm; man findet daher ε aus:

$$\varepsilon = \log n = \frac{-\log J'}{180}. \tag{7}$$

Wir haben die Extinctionscoëfficienten des Wassers für die einzelnen von uns untersuchten Spectralfarben in solcher Weise berechnet und ferner nach Gleichung:

$$J' = \frac{1}{n^m} \tag{8}$$

1) Nicht mehr den *Millimeter*, was Bunsen und Roscoe zuerst gethan (l. c. p. 245).

auch die Werthe der Lichtstärke, welche jeder einzelne Farbenstrahl behalten wird, wenn er Wasserschichten einiger verschiedener, practisch in Betracht kommender Dicken durchlaufen hat. Folgende Tabelle gibt alle diese Werthe zusammengestellt.

Tabelle II.

Wellenlänge	ε	J' bei			
		$m = 1$ cm	$m = 1000$ cm	$m = 10000$ cm	$m = 100000$ cm
671—658 μ	0,001 709	0,99610	0,0196	123.10^{-15}	794.10^{-168}
640—622 „	0,001 226	0,99716	0,0594	182.10^{-10}	398.10^{-120}
611—593 „	0,001 088	0,99749	0,0817	759.10^{-8}	631.10^{-106}
582—571 „	0,000 494	0,99885	0,3206	0,00001	251.10^{-47}
557—546 „	0,000 328	0,99923	0,4699	0,00053	631.10^{-30}
531—523 „	0,000 194	0,99950	0,6397	0,01222	251.10^{-17}
510—502 „	0,000 185	0,99957	0,6530	0,01413	32.10^{-17}
491—483 „	0,000 160	0,99967	0,6918	0,02512	10^{-17}
471—465 „	0,000 119	0,99972	0,7603	0,06457	126.10^{-9}
452—446 „	0,000 122	0,99972	0,7551	0,06026	159.10^{-10}

Für den Vergleich unserer Messungsresultate mit denen früherer Beobachter sind vor Allem einige Zahlen wichtig, welche in der dritten Columne vorstehender Tabelle verzeichnet sind. Wir heben sie im Folgenden besonders heraus und stellen sie mit den entsprechenden Befunden unserer Vorgänger in der kleinen Tabelle III zusammen.

Tabelle III.

Lichtart	Bunsen u. Roscoe	Hankel	Wild	Glan	Boas	Hüfner u. Albrecht
Roth	—	—	—	0,9974 (0,9988)	0,9966	0,9961 u. 0,99716
Gelb	—	—	—	—	0,99745	0,99749
Blau	—	—	—	—	0,9986	0,99972
Chem. Strahl.	0,9886*)	0,9932*)	—	—	—	—
Weiss	—	—	0,9978*)	—	—	—

Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen sind von uns aus den für andere Schichteinheiten geltenden Angaben der betreffenden Autoren auf 1 cm als Schichteinheit berechnet. Speciell die zweite Zahl ergibt sich aus zwei nach dem photographischen Verfahren angestellten Versuchen Hankel's, in welchen Licht von der Intensität 1 nach dem Durchgange durch eine mit Quarzplatten verschlossene, mit „frisch destil-

lirtem" Wasser gefüllte Röhre, deren Länge das eine Mal 64 mm, das andere Mal nur 8 mm betrug, im ersten Falle bis auf 0,77, das zweite Mal bis auf 0,80 geschwächt gefunden wurde. Ist nämlich der beide Male durch die Quarzplatten verursachte Lichtverlust r, so hat man die beiden Gleichungen:

$$\frac{1-r}{n^{6,4}} = 0{,}77 \quad \text{und} \quad \frac{1-r}{n^{0,8}} = 0{,}8,$$

und erhält somit für $\varepsilon = \log n$ die Zahl 0,00296 und für a, d. h. für J' in 1 cm Tiefe, obigen Werth 0,9932.

Wie man sieht, herrscht zwischen unseren Werthen und denen des Hern. Boas, soweit sie das Roth und Gelb betreffen, eine recht gute Uebereinstimmung; für das Gelb, wo auch Boas völlig homogenes Licht benutzen konnte, ist die Uebereinstimmung sogar eine beinahe vollkommene. Nur im Blau weicht Boas' Zahl verhältnissmässig bedeutend von der unsrigen ab.

Es wurde bereits oben bemerkt, dass eine Messung der Lichtintensität weiter gegen das rothe Ende des Spectrums hin, etwa in der Gegend der Linie *B*, in unseren Versuchen, d. h. bei einer Länge der Wassersäule von 2 m, um ihrer ausserordentlichen Schwäche willen schon nicht mehr möglich war. Die Extinction des Lichtes scheint hier — auch abgesehen von besonderen Absorptionsbändern — mit Zunahme der Wellenlänge ausserordentlich rasch zuzunehmen; denn dürfte man sich nach dem Gange des oben construirten Theiles der Intensitätscurve (siehe Fig. 2) einen Schluss auf den weiteren Verlauf derselben erlauben, so wäre es der, dass bei einer Wellenlänge von 760 μ, also etwa bei der Fraunhofer'schen Linie *A*, nur wenig über 0 Procent Licht durch eine 180 cm lange Wasserschicht hindurchgeht. In der That fand auch Tyndall[1]) bei Wiederholung von Melloni's Versuchen über die Diathermansie der Flüssigkeiten, dass eine 0,14 Zoll (= 3,58 mm) dicke Wasserschicht von den Strahlen, die ein durch den galvanischen Strom rothglühend gemachter Platindraht aussandte, nur 9 Proc. hindurchgehen liess. Dieser Werth

1) Tyndall, Die Wärme, betrachtet als eine Art der Bewegung. Deutsche Ausg. III. Aufl. Braunschweig 1875. p. 482.

entspricht aber einem Extinctionscoëfficienten $\varepsilon = 2{,}91900$ und einem Absorptionscoëfficienten a (auf 1 cm bezogen) $= 0{,}00123$, im Vergleiche zu dem von uns für rothes Licht in der Nähe von C gefundenen $a = 0{,}9961$!

Ueber den *Einfluss der Temperatur* auf das Extinctionsvermögen des Wassers noch besondere Versuche anzustellen, haben wir um der vielfältigen Schwierigkeiten willen, welche uns die bisherige Untersuchung schon an sich geboten, absichtlich vermieden. Wir haben uns vielmehr, da Wild's[1]) Versuche einen solchen Einfluss wahrscheinlich zu machen schienen, gerade sorgfältig bemüht, unsere Messungen bei möglichst gleicher Temperatur auszuführen. Da die Unterschiede im Extinctionsvermögen, die Wild bei verschiedenen Temperaturen gefunden, wohl sehr bedeutend, indessen noch bedeutender diejenigen sind, die durch das vermehrte oder verminderte Auftreten suspendirter Theilchen im Wasser hervorgerufen werden, so möchte man beinahe auf die Vermuthung kommen, diese Unterschiede seien überhaupt beide Male durch dieselbe Ursache und zwar gerade durch die suspendirten Theilchen bedingt gewesen. Diese Theilchen — vielleicht, dass es niedere Organismen sind — mögen bei höherer Temperatur entweder zahlreicher oder lebendiger, d. h. mehr in Bewegung und durch die Flüssigkeit vertheilt, bei niederer dagegen entweder weniger zahlreich oder ruhiger gewesen sein, d. h. mehr auf dem Boden oder an den Wänden des Gefässes gehangen haben.

Den Einfluss suspendirter Theilchen zeigen die Zahlenwerthe aufs deutlichste, die Wild bei Beobachtungen mit weissem Lichte und bei gleicher Temperatur an drei verschiedenen Wasserproben gefunden hat.[2]) Davon war die eine durch grobes, die zweite durch mittelfeines und die dritte durch feinstes Filtrirpapier filtrirt.

Es ergab sich der Absorptionscoëfficient a:

bei	grobem Papiere	$= 0{,}9872$,
„	mittelfeinem „	$= 0{,}9922$,
„	feinstem „	$= 0{,}9978$.

1) Wild, Pogg. Ann. **134.** p. 583. 1868.
2) Wild, Pogg. Ann. **99.** p. 272. 1856.

Dagegen gaben Wasserproben, die sämmtlich durch das gleiche Papier filtrirt worden waren, bei drei verschiedenen Temperaturen[1]) folgende Werthe:

$$\begin{aligned} a \text{ bei } 6{,}2^0 \text{ C.} &= 0{,}9946, \\ \text{„ „ } 17{,}0 \text{ „} &= 0{,}9938, \\ \text{„ „ } 24{,}4 \text{ „} &= 0{,}9915. \end{aligned}$$

Alle diese Zahlen sind wieder aus den Wild'schen Daten für 1 cm als Einheit des Weges berechnet.

Es dürfte in der That sehr schwierig sein, durch Versuche zu entscheiden, ob die Zunahme der Extinction mit wachsender Temperatur mehr eine Folge des veränderten specifischen Gewichtes und Volumens des Wassers oder einer Zunahme der Trübung desselben durch fremde Bestandtheile ist. Die Hauptschwierigkeit liegt am Wasser.

Tübingen, im October 1890.

1) Wild, Pogg. Ann. 134. p. 583. 1868.

II. *Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe; von Svante Arrhenius.*

(Aus dem Bihang der Stockholmer Acad. vom 8. Oct. 1890. [1])

In der letzten Zeit ist die Ansicht immer mehr zur Geltung gekommen, dass die gasförmigen Körper sich zu einem durch dieselben gehenden electrischen Strom wie Electrolyte verhalten. Mit anderen Worten, in einem von Electricität durchströmten Gase sollen nach dieser Ansicht einige Gasmolecüle in mit gleich grossen Mengen von Electricität geladene Ionen zersetzt sein. Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Durchführung dieser Ansicht bei den aus gleichen Atomen zusammengesetzten Gasen, wie Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2), und noch mehr bei Quecksilber (Hg), indem alle uns bisher bekannte Electrolyte in ungleiche Ionen zerfallen, was offenbar in den angeführten Beispielen nicht der Fall sein kann. Und es ist nicht recht klar, warum die zwei Atome eines Molecüls, von denen man annimmt, dass sie vollkommen gleich sind, sich im Augenblick der Trennung mit verschiedenen Electricitäten beladen. Diese Schwierigkeit fällt gänzlich weg für die Molecüle der Salzdämpfe, von welchen man weiss, dass sie in einem dem Gaszustande sehr ähnlichen Zustande, demjenigen der Lösung, in ihre Ionen theilweise zersetzt sind. Es ist daher zu vermuthen, dass die Salzdämpfe sich bei dem Durchgang der Electricität einfacher verhalten, als die gewöhnlich untersuchten Gase (N_2, O_2 und H_2). Und wenn es nicht gelingen würde, für die Electricität leitende Salzdämpfe zu zeigen, dass sie sich wie Electrolyte verhalten, so würde man auch kaum eine electrolytische Leitung der anderen Gase als wahrscheinlich darstellen können. Da nun die Herren E. Wiede-

1) Eine vorläufige Mittheilung über die Resultate dieser Untersuchung ist in Wien. Ber. Abth. II. **99.** p. 731. 1890. veröffentlicht.

mann und Ebert bei einer Untersuchung der Salzdämpfe in der Flamme eines Bunsenbrenners zu dem Schlusse kamen, dass diese Dämpfe nicht electrolytisch leiten[1]), und dieser Schluss mir nicht einwurfsfrei schien, so sah ich mich veranlasst, eine ausführliche experimentelle Untersuchung dieses Gegenstandes vorzunehmen, um zur Lösung der wichtigen Frage beizutragen. Die unten beschriebenen Versuche wurden im physikalischen Institut der Universität Graz ausgeführt, wo Hr. Prof. Boltzmann in zuvorkommender Weise mir die nöthigen Räumlichkeiten und mehrere Instrumente zur Verfügung stellte.. Andere Instrumente und die meisten zum Theil recht kostbaren untersuchten Verbindungen bekam ich durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Skraup. Diesen Herren sowohl wie den Herren Prof. Klemenčič, Dr. Czermak und Dr. Neumann, welche mich häufig bei meinen Versuchen in liebenswürdigster Weise unterstützten, erlaube ich mir hier meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

1. Die Beobachtungsmethode.

Die Beobachtungen wurden in so einfacher Weise wie möglich ausgeführt. Die Salzdämpfe, welche untersucht werden sollten, wurden in die Flamme eines gewöhnlichen Bunsenbrenners mittelst der von Hrn. Gouy[2]) zuerst benutzten Methode hineingeführt. Da dieselbe sowohl von Hrn. Gouy wie von Hrn. Ebert[3]) ausführlich beschrieben worden ist, so glaube ich, dass eine kurze Andeutung darüber hier genügen wird. Das Princip der Methode ist folgendes. Die Flamme eines Bunsenbrenners brennt ohne (merkbare) Lichtentwicklung, wenn die äussere Luft durch (zwei) Löcher am Fusse des Brenners mit dem Leuchtgase gemischt wird. Anstatt nun reine Luft in diese Löcher hineinzuführen, presst man daselbst eine mittelst eines Zerstäubers mit feinen Tröpfchen einer Salzlösung gemengte Luft hinein. Die Tröpfchen der Salzlösung werden in die Flamme von dem Gasstrom hineingeführt und verdampfen

1) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **35**. p. 255. 1888.
2) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) **18**. p. 23. 1879.
3) Ebert, Wied. Ann. **32**. p. 345. 1887.

daselbst zu Wasser- und Salzdampf. Die von mir benutzte Versuchsanordnung ist folgende. Eine gewöhnliche Wasserluftpumpe *P* (Fig. 1) liefert comprimirte Luft, welche durch ein Bleirohr (*r*) zu einem etwa 50 l haltenden, mit Manometer (*M*) versehenen Ballon (*B*), auf dessen Boden etwas Wasser (*W*) liegt, geführt wird. Dieser als Windkessel dienende Ballon steht weiter mit dem Zerstäuber (*S*) durch einen Gummischlauch in Verbindung. Von dem Zerstäuber wurde die jetzt mit Flüssigkeitströpfchen beladene Luft zu der die Luftlöcher eines gewöhnlichen Bunsenbrenners umgebenden Kapsel (*K*) geleitet. Wurde nun auch Leuchtgas durch die Oeffnung (*e*) zugelassen, so brannte nach Anzündung aus dem Schornstein eine von dem Salze gefärbte Flamme, dessen Lösung sich im Zerstäuber (*S*) befand. In der Bunsenflamme hingen gleich über der Spitze des Flammenkerns zwei Platinplatten (*P* und *P'*), welche als Flammenelectroden dienten. Diese Platten waren durch eine Drahtleitung verbunden, in welcher sich ein Galvanometer (*G*) mit Commutator (*C*) und eine Electricitätsquelle (*E*), ebenfalls mit Commutator (*C'*) befanden.

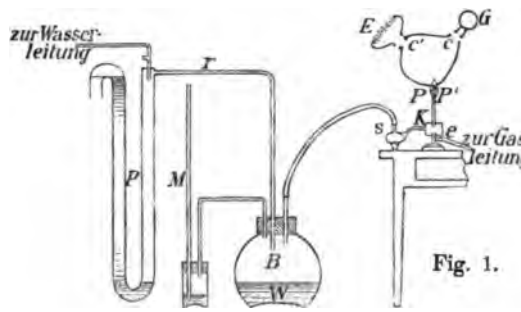


Fig. 1.

Die Wasserluftpumpe (*P*) konnte einen Druck von 85 cm Wasser (abgelesen auf *M*) liefern. Bei allen definitiven Versuchen wurde dieser Druck verwendet.

Die Wassermasse (*W*) diente dazu, die von der Wasserluftpumpe gelieferte Luft einigermaassen mit Wasserdampf zu sättigen. Es zeigte sich, dass in dieser Weise die bei Versuchen mit ziemlich concentrirten Lösungen leicht eintretende Verstopfung der Zerstäuberöffnung durch kleine Salzkrystalle zum grossen Theil beseitigt werden konnte.

Der Zerstäuber (*S*) war folgendermaassen zusammengesetzt (Fig. 2). Die äussere „Luftröhre“ (*l*) war 97 mm lang, hatte einen inneren Durchmesser von 11 mm und endete in

einer Spitze von 1,5 mm innerem Durchmesser. Durch das 30 mm lange Seitenrohr (*m*) wurde die comprimirte Luft eingeleitet, welche durch die Spitze entwich. In der Axe von *l* war die 107 mm lange „Flüssigkeitsröhre" (*f*) mittelst eines kleinen Korkes befestigt. Diese Röhre hatte einen inneren Durchmesser von 3,5 mm und endete in einer fein ausgezogenen Spitze von 0,6 mm innerem und 1 mm äusserem Durchmesser. Diese lag in der Mitte der Spitze der „Luftröhre". Das Rohr *f* war zweimal umgebogen und endete unter der Mitte von *l* in einem verticalen Rohr von 53 mm Länge. Dieses stand in einem 80 ccm haltenden Porzellanbecher (*A*), welcher die zu untersuchende Lösung enthielt. Der durch die äussere Spitze stürzende Luftstrom zog die Flüssigkeit als kleine Tröpfchen aus *A* durch die innere Spitze mit sich. Die so entstandene, mit Flüssigkeitströpfchen gemengte Luft wurde in die mittelst eines Korkes befestigte, 50 mm lange und 19 mm im Durchmesser haltende Vorlage (*V*) geführt, worin die grösseren Tröpfchen sich absetzten und durch ein kleines Rückflussrohr (*n*) zu *A* zurückgeführt wurden. Die mit feinen Tröpfchen beladene Luft wurde durch das Rohr *o* zur Kapsel (*K*) des Brenners mittelst eines kurzen Gummischlauches geführt; die Weglänge von der Vorlage bis zur Kapsel war 20 cm. Unter den genannten Umständen lieferte der Zerstäuber in der Secunde 70,5 ccm Luft und zerstäubte in einer Minute 4 ccm Flüssigkeit, welche zum allergrössten Theil durch *n* zu *A* zurückkehrte.

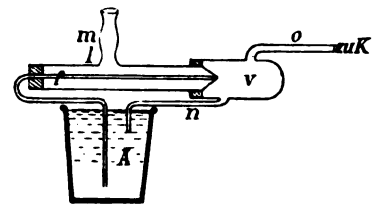


Fig. 2.

Die Verbindung zwischen dem Bunsenbrenner und der Gasleitung war mit einem kleinen Wassermanometer versehen. Der Gaszufluss wurde so lange regulirt, bis die Flamme gerade nicht-leuchtend aussah, in welchem Fall der Gasdruck sich gleich 6,5 mm Wasser erwies. Durch verschiedene Messungen wurde erwiesen, dass unter diesen Umständen 32 ccm Leuchtgas per Secunde in den Brenner

hineintraten. Die Flamme war dann offenbar so heiss wie möglich.

Die beiden Electrodenplatten waren je mittelst zweier dünner Platindrähte, welche durch je zwei kleine Löcher im oberen resp. unteren Theile der betreffenden Platte gezogen waren, zwischen vier an einem Holzklotze befestigten, 2 mm dicken Messingstäben eingespannt. Die Platten standen einander in einer Entfernung von 5,6 mm gegenüber. Sie waren anfangs gleich gross, bei den definitiven Versuchen war der untere Rand der einen Platte etwas abgebrannt und ihre Dimensionen waren: Breite 10,8 mm; Höhe 23,5 resp. 27 mm. Der untere Rand der Platten lag etwas oberhalb des Flammenkerns, 10 cm über der 0,9 cm grossen Oeffnung des Brenners. Die Flamme umgab symmetrisch die beiden Platten, hatte auf der Höhe derselben einen Durchmesser von etwa 2 cm und ragte etwa 9 cm über den oberen Rand der Platten empor. Der die Platten tragende Holzklotz war an einem Stativ befestigt. Die Galvanometer und Electricitätsquelle enthaltende Leitung stand mit zwei von den acht mit den Platten verbundenen Messingstäben in Contact.

Die Electricitätsquelle (E) bestand entweder aus einem (selten zwei) mittelst eines Rheostaten in beliebiger Weise abzuzweigenden Daniellelements, oder aus 1—40 Clarkelementen. Die electromotorische Kraft des Daniells wurde mit Hülfe eines Normalclark zu 1,14 Volt bestimmt. Die von mir benutzten Clarkelemente waren sonst wie die gewöhnlichen, die Zinksulfatlösung war aber nicht concentrirt, sondern 20-procentig. Sie hatten etwas grössere electromotorische Kraft, 1,46 Volt, als ein Normalclark (1,43 Volt), bei derselben Temperatur (22° C., Zimmertemperatur). Die vierzig benutzten Clarkelemente waren unter einander ziemlich gleich; eine ungewöhnlich grosse Abweichung vom Mittel zeigte das mit Nr. 1 bezeichnete Element, welches 1,457 Volt ergab, eine in praktischer Hinsicht jedenfalls ganz einflusslose Verschiedenheit. Der Widerstand eines Clark betrug im Mittel 155 Ohm (bei 22° C.).

Das benutzte Galvanometer besass einen Widerstand von 3600 Ohm, hatte kurze Schwingungsdauer und grosse Dämpfung, sodass die Einstellungen in kurzer Zeit (etwa 10 bis

15 Sec.) fertig waren. Die Umkehrung eines Stromes von 10^{-8} Amp. (richtiger 1,015 10^{-8} Amp. im Mittel) gab eine Aenderung der Nadelstellung von 1 Scalentheil. Dieses Verhältniss änderte sich ein wenig mit der Zeit, was natürlich häufig bestimmt wurde.

Um zu ermitteln, wieviel Salz die Flamme enthält, wurden die folgenden Versuche angestellt. In das Gefäss *A* unter dem Zerstäuber wurde eine normale (d. h. 103 g per Liter haltende) Bromnatriumlösung gegossen. Die Stärke des von der Bunsenflamme ausgesandten Lichtes wurde mittelst eines gewöhnlichen Bunsenphotometers geschätzt. Sie wurde in einem beliebigen Maasse gleich 2,19 gefunden. Nachher wurde eine kleine auf einem Platindraht befestigte Salzperle von Bromnatrium in die Flamme, welche jetzt von dem Zerstäuber nur Wasser erhielt, etwa 3 cm oberhalb des unteren Flammenrandes hineingeschoben.[1]) Durch Regulirung der Lage dieser Salzperle konnte man schnell erreichen, dass die neue Flamme einigermaassen gleich stark wie die frühere leuchtete. Nachher liess man die Salzperle 10 Minuten in der Flamme bleiben unter steter Regulirung der Lage und Ablesung der Lichtintensität. (Eine Ablesung wurde pro Minute genommen.) Die Salzperle wurde vor und nach dem Versuch gewogen, der Gewichtsverlust war 3,5 mg. Die mittlere Lichtintensität während der 10 Minuten war 2,5. Nun wurde wieder die Stärke der von normaler Natriumlösung gespeisten Flamme bestimmt, sie war 2,13. Die Lichtstärken dieser Flamme und der Salzperlenflamme verhielten sich also im Mittel wie 216:250. Nun verhalten sich nach Hrn. Gouy[2]) die Lichtstärken von zwei Flammen, welche, übrigens gleich, verschiedene Mengen desselben Salzes verbrauchen, sehr nahe wie die Quadratwurzeln aus den pro Zeiteinheit verbrauchten Salzmengen (wenn diese Menge nicht allzuklein ist). Ich habe mich ausserdem überzeugt, dass dies auch bei meinen Versuchen sehr nahe statt-

1) Wenn man nämlich, wie gewöhnlich, annimmt, dass der dunkle Flammenkern ein Conus ist, so treten die Salzpartikeln vom Zerstäuber im Mittel 3 cm über dem Brennerrande in den leuchtenden Theil der Flamme hinein.

2) Gouy, l. c. p. 93.

fand. So verhielten sich z. B. die Lichtstärken von Flammen, welche mit 1-normaler, $^1/_4$-normaler und $^1/_{16}$-normaler NaCl-Lösung (unter übrigens gleichen Umständen) gespeist wurden, wie resp. 1005, 496 und 256, also innerhalb der Versuchsfehler wie 4:2:1, während die in der Flamme glühenden Salztheile sich offenbar wie 16:4:1 verhielten. Viele Versuche mit anderen Na-Lösungen wurden von mir mit demselben Erfolg angestellt. In unserem vorigen Beispiel mit den Bromnatriumflammen, welche von 1-normaler NaBr-Lösung und der NaBr-Salzperle herrührten, und deren Lichtintensitäten sich wie 216:250 verhielten, standen daher die in der Zeiteinheit verbrauchten Salzmengen im Verhältniss $\overline{216}^2 : \overline{250}^2$. Da nun die letzte Flamme in 10 Minuten 3,5 mg NaBr verzehrte, so lieferte also der Zerstäuber in derselben Zeit zur Flamme $3{,}5 \cdot \overline{216}^2 / \overline{250}^2 = 2{,}6$ mg NaBr. Zwei andere Bestimmungen gaben die Werthe 2,7 und 2,65 mg. Im Mittel wurden also in einer Minute aus einer Normallösung (von NaBr) $0{,}265/103 = 0{,}257 \cdot 10^{-2}$ mg-Mol. $= 0{,}257 \cdot 10^{-5}$ g-Mol. Salz in die Flamme hineingetrieben. Aehnliche (drei) Versuche mit Chlornatriumlösung ergaben $0{,}237 \cdot 10^{-5}$ g-Molecüle pro Minute. Diese sechs untereinander sehr gut übereinstimmenden Versuche zeigen also, dass aus einer Normallösung etwa $0{,}25 \cdot 10^{-5}$ g-Molecüle in einer Minute zur Flamme geführt wurden.

Diese Substanzmenge wurde nun in den Flammengasen vertheilt, und es erübrigt uns jetzt zu berechnen, wie viele Grammmoleküle Salz in einem Liter der glühenden Gase enthalten waren. Nach dem Vorigen traten in einer Secunde in die Flamme 32 ccm Leuchtgas hinein. Leuchtgas hat im Mittel folgende Zusammensetzung in Volumenprocent:

48	Vol.	H_2	(Wasserstoff)	verbrauchen	24	Vol. O_2	(Sauerstoff)
37	„	CH_4	(Sumpfgas)	„	14	„ O_2	„
6	„	C_2H_4	(Aethylen)	„	18	„ O_2	„
9	„	CO	(Kohlenoxyd)	„	4,5	„ O_2	„
100	Vol.	Leuchtgas		verbrauchen	120,5	Vol. Sauerstoff.	

Nebenbei steht nach den einfachen Reactionsformeln für vollständige Verbrennung die nach Avogadro's Gesetz für die Verbrennung erforderlichen Mengen Sauerstoff. Nach denselben Formeln berechnet man, dass aus den 100 Volumen Leuchtgas plus den 120,5 Volumen Sauerstoff 48 + 111

$+ 24 + 9 = 192$ Volumen Verbrennungsproducte entstehen. Da nun die Luft aus 21 Volumprocenten Sauerstoff und 79 Proc. Stickstoff besteht (und bei der ausserordentlich kurzen Verbrennungszeit die Wirkung der Diffusion vernachlässigt werden kann), so müssen zur Verbrennung von 100 Volumen Leuchtgas 120,5 / 0,21 Volumen Luft durch Strömung in die Flamme hineingeführt werden. Zur Verbrennung von den in einer Secunde zuströmenden 32 ccm Leuchtgas sind also $32 . 1{,}205 / 0{,}21 = 183{,}7$ ccm Luft erforderlich. Nun liefert der Zerstäuber nach dem Vorigen nur 70,5 ccm Luft in der Secunde zur Flamme, also müssen die fehlenden 113,2 ccm, d. h. etwa anderthalb Mal so viel aus der umgebenden äusseren Luft genommen werden. Dass eine brennende Bunsenflamme etwas mehr Luft auf der äusseren als auf der inneren Seite aufnimmt, dürfte nicht eigenthümlich erscheinen, da die äussere Oberfläche viel grösser ist als die innere. Wahrscheinlich kommt noch etwas mehr Luft hinein, als was gerade zur vollständigen Verbrennung (mit nichtleuchtender Flamme) nöthig ist, wir wollen aber, da der Leuchtgaszufluss so regulirt war, dass gerade eine nichtleuchtende Flamme erschien, annehmen, dass die überflüssige Luftmenge vernachlässigt werden kann. Es verbrennen also in unserer Flamme pro Secunde 32 ccm Leuchtgas mit 183,7 ccm Luft. Aus den darin enthaltenen 32 ccm Leuchtgas und 38,6 ccm Sauerstoff entstehen durch die Verbrennung $70{,}6 . 192 / 220{,}5 = 61{,}4$ ccm Verbrennungsprodukte; die 145,1 ccm Stickstoff bleiben unverändert. Vor der Verbrennung ist also das Volumen der hinzutretenden Gase 215,7 ccm (pro Secunde), nach derselben 206,5 ccm. Nun sind die hinzutretenden Gase bei Zimmertemperatur ($= 295^0$ absol. Temperatur) gemessen und in der Flamme werden sie, da die Platinbleche gelbglühend erscheinen, in der Nähe derselben auf etwa 1200^0 C. ($= 1473^0$ absoluter Temperatur) erwärmt.[1]) Aus den 215,7 ccm werden also vor der Verbrennung in der Nähe der Platinelectroden $215{,}7 . 1473 / 295 = 1077$ ccm nach der Verbrennung 1031 ccm. Angenommen

1) Vgl. Rossetti, Beibl. 2. p. 333. 1878. Rossetti gibt im Mittel etwa 1220^0 C. an.

also, dass die Gase in der Nähe der Platinbleche etwa halbverbrannt waren, so war das Volumen der in der Secunde in die Flamme eintretenden Gase in der Nähe der Platinbleche etwa 1050 ccm. In diesem Volumen verbreiteten sich nun die per Secunde hinzutretenden Salzmengen, also wenn eine Normallösung zerstäubt wurde, $0{,}25 . 10^{-5} / 60 = 0{,}42 . 10^{-7}$ Grammmoleküle. Die Flamme war daher in der Nähe der Platten $0{,}42 . 10^{-7} / 1{,}05 = 0{,}4 . 10^{-7}$-normal. Diese waren die concentrirtesten von mir benutzten Flammen, die verdünntesten enthielten im allgemeinen nur $^1/_{256}$ so viel Salz ($= 1{,}6 . 10^{-10}$ Grammmolekül per Liter). Natürlich geben diese Zahlen nur eine annähernd richtige Vorstellung von der Salzmenge in der Flamme. Zur Vergleichung mag erwähnt werden, dass die verdünntesten von Kohlrausch untersuchten Salzlösungen 10^{-5} Grammmolekül pro Liter enthielten, also etwa 250 bis 60000 Mal so concentrirt waren wie die jetzt von mir untersuchten Flammen.

Hr. Ebert hat eine andere Methode benutzt um die Salzmenge in der Flamme zu bestimmen.[1]) Ich will mit einigen Worten andeuten, warum ich diese Methode nicht benutzt habe. Hr. Ebert liess die vom Zerstäuber kommenden Luftmengen, welche Wasserstaub enthielten, durch ein an den Bunsenbrenner angesetztes Chlorcalciumrohr streichen. Dabei wurde das Wasser, sowohl das flüssige wie das gasförmige absorbirt. In unserem Falle liefert der Zerstäuber von einer Normallösung pro Minute $0{,}25 . 10^{-5}$ Grammmolekül. Da nun ein Grammmolekül einem Liter Wasser entspricht, so gab der Zerstäuber pro Minute $0{,}25 . 10^{-5}$ Liter $= 0{,}25 . 10^{-2}$ Kubikcentimeter Lösung. Gleichzeitig gingen $60 . 70{,}5$ ccm Luft hindurch. Diese Luftmenge enthält, wenn sie bei 22° C. mit Wasserdampf gesättigt ist $8 . 10^{-2}$ g Wasser, welches auch von einem Chlorcalciumrohr absorbirt wird. Das gasförmige Wasser ist also in etwa 32 Mal so grosser Menge vorhanden als das flüssige, und man ist daher in diesem Falle in keiner Weise berechtigt, das von einem Chlorcalciumrohr absorbirte Wasser als ein Maass der vom Zerstäuber gelieferten Menge von Wassertropfen anzusehen.

1) Ebert, Wied. Ann. 34. p. 87. 1888.

Ich habe deshalb geglaubt, auf diese Bestimmungsweise bei meinen Versuchen verzichten zu müssen.

Die verwendeten Lösungen waren Normallösungen. Aus diesen wurden durch Verdünnung im Verhältniss 1 : 4 nacheinander $^1/_4$, $^1/_{16}$, $^1/_{64}$ und $^1/_{256}$-normalen Lösungen bereitet. Bisweilen wurde die Verdünnung noch weiter getrieben. Wenn mehrere Lösungen von demselben Salz nacheinander untersucht wurden, so fing ich immer mit destillirtem Wasser an, dann kam die verdünnteste Lösung und so weiter und zuletzt die concentrirteste. Wenn zwei verschiedene Salze nacheinander in Untersuchung kamen, so wurde der Zerstäuber dazwischen mit destillirtem Wasser ausgespült. Das Gefäss *A* unter dem Zerstäuber wurde immer mit 80 ccm Flüssigkeit gefüllt, unter welchen Umständen die Spitze des Zerstäubers 25 mm über der freien Oberfläche der Flüssigkeit lag.

Es wurde bei den Versuchen angenommen, dass immer dieselbe Menge Flüssigkeit, unter übrigens gleichen Umständen, von dem Zerstäuber geliefert wurde, unabhängig von der Concentration und der Art der Flüssigkeit. Dass diese Annahme recht gut mit der Erfahrung übereinstimmt, hat schon Gouy[1]) nachgewiesen. Kleine absichtliche Aenderungen im Gasdruck, im Luftdruck in dem Ballon *B* und in der Höhe der Flüssigkeit in *A*, welche grösser als die in einer Versuchsreihe vorkommenden Aenderungen waren, hatten nur einen Einfluss, welcher von der Grösse der Beobachtungsfehler war, und konnten daher keine Unregelmässigkeiten bei den Versuchen von ähnlichen Umständen herrühren. Dagegen änderte sich der Zerstäuber in uncontrollirbarer Weise mit der Zeit. Anfangs waren diese Aenderungen sehr häufig und gross, sie wurden aber allmählich, nachdem mehr Erfahrung gewonnen war, kleiner und kamen sehr selten vor. Aus diesem Grunde sind nur solche Beobachtungen als untereinander vergleichbar angesehen worden, welche unmittelbar nacheinander gemacht wurden, und bei welchen der erste und der letzte Versuch, welche mit gleicher Flüssigkeit ausgeführt wurden, innerhalb der Beobachtungsfehler

1) Gouy, l. c. p. 91.

(etwa 2 Proc.) gleiche Werthe ergaben. Man bekam also in dieser Weise die relativen Werthe für die verschiedenen in einer Reihe untersuchten Salzlösungen. Eine Reihe, bei welcher die verschiedenen Normallösungen geprüft wurden, wurde als Hauptreihe für die anderen Werthe (in Abtheilung 3) zu Grunde gelegt. Andere Versuchsreihen, welche bisweilen bis zu 25 Proc. abweichende Werthe geben konnten, wurden mit Hülfe der Beobachtung für eine Normallösung, durch einfache Proportionirung zur Vergleichbarkeit mit der Hauptreihe umgerechnet. Die Hauptreihe entsprach auch den vorhin berechneten Mengen von Salz in der Flamme. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass nachdem der Luftdruck im Ballon *B* zu 85 cm (Wasser) gewachsen und der Gasdruck regulirt war, die zu untersuchende Lösung in *A* gegossen wurde. Eine bestimmte electromotorische Kraft wurde eingeschaltet und die Differenz der Ausschläge bei Umlegen des Commutators vor dem Galvanometer abgelesen. Nachher wurde der Commutator vor der Electricitätsquelle umgelegt und dieselbe Beobachtung gemacht. Das Mittel aus diesen Beobachtungen gibt den als richtig angesehenen Ausschlag. Dieser erwies sich durch specielle Versuche als der Stromstärke proportional. Der Ausschlag ist daher ein Maass des Leitungsvermögens der Flamme, vorausgesetzt, dass man die Widerstände des Galvanometers und der Electricitätsquelle vernachlässigen kann. Eine leichte Rechnung zeigte, dass dies immer für den Widerstand der Electricitätsquelle der Fall war. Dagegen musste eine kleine (niemals 5 Proc. erreichende) Correction für den Widerstand des Galvanometers bei den am besten leitenden Flammen angebracht werden.

2. Verhältniss zwischen Stromstärke und electromotorischer Kraft.

Nach dem Vorigen wurde bei jeder Bestimmung die Richtung der electromotorischen Kraft commutirt, damit, wenn electromotorische Kräfte in der Flamme existirten, dieselben einmal verkleinernd, das andere Mal vergrössernd auf die Stromstärke wirkten. Es zeigte sich dabei, dass (bei der symmetrischen Stellung der Electroden) die elec-

tromotorische Kraft der Flamme, wenn von einer solchen die Rede sein konnte, nur einen Bruchtheil von 0,1 Volt betrug. Ferner ergab sich eine gewisse unipolare Leitung, indem die Ausschläge beim Commutiren auch bei relativ grossen electromotorischen Kräften nicht gleich blieben. Als Beispiel gebe ich folgende für 1-normale Natronlauge beobachteten Ziffern. (E = electromotorische Kraft; i = Galvanometerausschlag, nicht corrigirt für die reine Flamme.)

E =	i_1 =	i_2 =	i =	E =	i_1 =	i_2 =	i =
0,025 Dan.	9,1	1,5	5,3	1 Clark	75	67	71
0,05 „	14,5	8,8	11,6	2 „	86	77,5	81,7
0,1 „	24,5	18,7	21,6	5 „	121	99	110
0,2 „	42	35	38,5	10 „	142	126	134
0,5 „	65,3	58,8	62,0	20 „	197	175	186
1 „	74	66,4	70,2	30 „	240	212	226
				40 „	280	248	264

i_1 ist der Ausschlag, wenn die wirkende electromotorische Kraft in der einen Richtung, i_2 wenn sie in der anderen Richtung den Strom durch die Flamme treibt. Wenn man eine electromotorische Kraft (von thermoelectrischer Natur) in der Flamme annimmt, so muss diese offenbar kleiner als 0,025 Dan. sein. Die Differenzen bei höheren electromotorischen Kräften können aber durch Annahme einer solchen electromotorischen Kraft nicht erklärt werden, sondern man muss eine unipolare Leitung oder etwas ähnliches zu Hülfe nehmen. Da es nicht meine Absicht war, diese eigenthümliche Erscheinung, worüber schon sehr viele Untersuchungen vorliegen[1]), näher zu studiren, so habe ich angenommen, dass die davon herrührenden Störungen auf den Mittelwerth keinen erheblichen Einfluss ausüben, und zwar um so eher, da die Abweichungen zwischen i_1 und i_2 nicht besonders gross sind, wenigstens für grössere electromotorische Kräfte. Die unten beschriebenen, in dieser Weise gefundenen Regelmässigkeiten werden a posteriori diese Behandlungsweise des Beobachtungsmaterials, wie ich hoffe, vollkommen rechtfertigen.

Die Versuche über den Zusammenhang zwischen electromotorischer Kraft und Stromstärke wurden theils mit einer Batterie von 1 bis 40 Clarks theils mit Unterabtheilungen von 1 Daniell ausgeführt. Ich gebe zuerst die Versuchs-

1) Vgl. Wiedemann, Electricität. 4. p. 888. 1885.

daten, welche mit Hülfe der Bacterie gewonnen wurden. Die Stromstärken sind in Einheiten von 10^{-8} Amp. angegeben.

Wenn kein Salz in der Flüssigkeit in *A* sich befand, so bekam man doch einen Ausschlag, welcher übrigens gleich gross war, ob die Flüssigkeit in *A* (Wasser) zerstäubt wurde oder nicht. Dieser Ausschlag rührte vermuthlich theils von kleinen Staubpartikelchen, theils von einer wahrscheinlichen electrolytischen Leitung der Flammengase her. Folgende Ausschläge wurden für diesen Fall erhalten.

E (in Clarks) =	1	2	5	10	20	40
i =	5,3	6,7	10,0	14,8	21,2	34

Wenn nun eine Salzlösung in den Zerstäuber hineingebracht wurde, so wuchs der Ausschlag. Es wäre aber unrichtig, diesen Ausschlag gänzlich dem Leitungsvermögen der Salzdämpfe zuzuschreiben, sondern man muss eine Correction für das Leitungsvermögen der reinen Flamme anbringen. Diese Correction habe ich in derselben Weise ausgeführt, wie sie bei der Bestimmung des Leitungsvermögens von verdünnten Salzlösungen gewöhnlich ist, indem das Leitungsvermögen des Lösungsmittels (hier der reinen, nicht salzhaltigen Flamme) von dem beobachteten Leitungsvermögen abgezogen wurde. Hier ist nun das Leitungsvermögen dem Ausschlag proportional; also wurde von dem für eine bestimmte Salzlösung erhaltenen Ausschlag der entsprechende für destillirtes Wasser abgezogen, und der Rest wurde als der für die gegebene Salzlösung eigenthümliche Ausschlag angesehen.

Es muss noch eine Bemerkung gemacht werden. Oben ist der Ausschlag für die reine Flamme angegeben. Dieser gilt aber nur, wenn kein Salz in der Zeit nächst vor der Bestimmung zerstäubt worden ist. Gleich nach dem Zerstäuben einer Salzlösung findet man etwas höhere Werthe, sodass eine unter diesen Umständen gemachte Bestimmung bis zu 2,5 mal grössere Werthe als die oben für *i* angeführten geben kann. Diese grösseren Werthe sind für verschiedene Salze verschieden und nähern sich um so mehr den oben angegebenen, je grösser die Verdünnung der Salzlösung ist. Ueber die vermuthliche Ursache dieser Erscheinung, welche in relativ geringem Grade bei den Alkalisalzen, mit

welchen wir uns zuerst ausschliesslich beschäftigen wollen, hervortritt, verweise ich auf dasjenige, was unten, das ähnliche Verhalten der Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Salze betreffend, gesagt wird. Inzwischen ist klar, dass man zur Correction des Leitungsvermögens der Flamme diese höheren Werthe benutzen muss. Ich habe daher unmittelbar nachdem die Ausschläge für eine bestimmte Salzlösung bei verschiedenen electromotorischen Kräften abgelesen waren, Wasser in den Zerstäuber gebracht und die Correctionswerthe für 40 und 1 Clark abgelesen. Da diese grösseren Werthe recht schnell abnehmen, so konnte man nicht mehr als etwa zwei Bestimmungen machen. Die Correctionswerthe für 2, 5, 10 und 20 Clarks wurden durch eine Art von Interpolation gewonnen, indem angenommen wurde, dass die Zahlen, welche das Verhältniss der richtigen Correctionszahlen zu den oben für salzfreie Flamme angegebenen ausdrücken, linear zwischen 1 und 40 Clarks sich ändern.

Nach diesen Bemerkungen gebe ich die beobachteten und corrigirten Grössen von i (in 10^{-8} Amp.) bei verschiedenen electromotorischen Kräften. Oben ist die Salzlösung angegeben, welche im Zerstäuber sich befand. Zuerst habe ich den Einfluss der Concentration ermittelt. Zu diesem Zweck habe ich eines von den bestleitenden Salzen (KJ) in sehr verschiedenen Concentrationen untersucht.

Lösung	1 n KJ		$^1/_4$ n KJ		$^1/_{16}$ n KJ		$^1/_{64}$ n KJ	
E	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$
1 Clark	530	540	250	248	117	120	53	52,2
2 „	591	616	275	284	135	139	59,9	59,9
5 „	749	734	353	360	169	174	76,1	75,8
10 „	973	1009	450	464	218	225	99,9	99,7
20 „	1319	1340	611	616	285	298	132	130
40 „	1920	(1920)	811	(811)	427	(427)	186	(186)

Lösung	$^1/_{256}$ n KJ		$^1/_{1024}$ n KJ		$^1/_{4096}$ n KJ	
E	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$
1 Clark	20,0	20,0	7,1	6,9	2,3	2,7
2 „	23,3	23,0	7,9	7,9	3,1	2,9
5 „	29,7	29,1	10,0	10,1	3,5	3,7
10 „	38,5	37,4	13,5	13,0	4,4	4,7
20 „	50,5	49,6	18,4	17,2	6,6	6,3
40 „	71,2	(71,2)	24,8	(24,8)	9,0	(9,0)

Die berechneten Werthe von i, welche zur Vergleichung neben die beobachteten geschrieben sind, wurden unter der Voraussetzung gefunden, dass die Ausschläge bei verschiedenen electromotorischen Kräften untereinander in demselben bestimmten Verhältnisse stehen, sodass:

$$i_{40} : i_{20} : i_{10} : i_5 : i_2 : i_1 = 1 : 0{,}697 : 0{,}526 : 0{,}408 : 0{,}323 : 0{,}281$$

(i_{40} bedeutet die Stromstärke, wenn 40 Clarks eingeschaltet waren u. s. w.). Wie man sieht, ist diese Bedingung sehr nahe erfüllt; die grösste Abweichung beträgt nur etwa 4 Proc. (i_{20} bei $^1/_{16}$ n KJ), und es ist sehr wohl denkbar, dass ein solcher Fehler bisweilen vorkommen kann, da die beiden Werthe $i_{beob.}$ und $i_{ber.}$, der letztere durch Proportionirung aus i_{40} gewonnen, Beobachtungsfehler von etwa 2 Proc. enthalten können, und ausserdem die Correctionen für die reine Flamme kleine Fehler hineinführen können. Die letztgenannten Fehler machen sich natürlich besonders bemerkbar, wenn die Correction grösser ist, als der corrigirte Werth selbst, wie in den Zahlen für $^1/_{4096}$ n KJ und theilweise $^1/_{1024}$ n KJ.

Lösung	1 n LiCl		1 n NaBr		1 n $NaNO_3$		1 n $NaC_2H_3O_2$	
E	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$
1 Clark	10,3	10,7	117	115	57,6	54,7	54,7	56,2
2 „	12,4	12,3	136	133	64	63	66,1	64,6
5 „	15,4	15,5	171	169	80,4	79,8	83,3	81,6
10 „	19,6	20,1	219	216	106,5	100,2	108,5	105,2
20 „	27,3	27,1	283	287	142	136	140	139,4
40 „	38,7	(38,7)	411	4 11)	195	(195)	200	(200)

Lösung	$^5/_6$ n NaCl		$^1/_4$ n $K_2SO_4/2$		$^1/_4$ n KNO_3		$^1/_4$ n RbCl	
E	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$
1 Clark	42,9	44,9	242	243	226	231	397	418
2 „	50,8	51,4	275	279	260	265	—	—
5 „	66,1	64,6	352	353	336	336	580	607
10 „	84,8	83	452	454	424	433	—	—
20 „	111,4	110	612	604	575	575	1054	1036
40 „	158	(158)	865	(865)	823	(823)	1487	(1487)

Unter diesen Umständen kann der procentische Fehler etwas grösser werden, die vorkommenden Differenzen zwischen $i_{beob.}$ und $i_{ber.}$ können sehr wohl aus den Beobachtungsfehlern erklärt werden. Die Beobachtungen bestätigen also voll-

kommen unsere Voraussetzung, dass die Ausschläge i_{40}, i_{20}, i_{10}, i_5, i_2 und i_1 zu einander in einem ganz bestimmten und von der Concentration unabhängigen Verhältniss stehen. Wir werden jetzt untersuchen, ob dieses Verhältniss auch von der Natur des gelösten Salzes unabhängig ist. (Vgl. Tab. p. 32.)

Wie aus den für verschiedene Li-, Na-, K- und Rb-Salze gültigen Zahlen hervorgeht, gilt ganz allgemein, dass, wenn man schreibt:

$$i = k f(E),$$

man durch eine passende Wahl der Constante k, $f(E)$ einen und denselben Functionswerth für alle Alkalisalze bei verschiedenen Concentrationen zuertheilen kann. Dies haben wir jetzt für E-Werthe bewiesen, welche zwischen 1 und 40 Clarks (= 1,46 und 58,4 Volts) liegen.

Wir gehen jetzt zu kleineren electromotorischen Kräften über. Es dürfte zu erwarten sein, dass dieselbe Regelmässigkeit auch da obwaltet. Ein besonderes Interesse bietet dieses Gebiet, da ausserdem zu erwarten ist, dass für kleine Werthe von E und i Proportionalität zwischen diesen Grössen herrscht.

Für die reine Flamme wurde gefunden:

E (in Daniells) =	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,28 (= 1 Clark)
i =	0,2	0,5	1,1	2,2	3,8	4,7	5,3.

Betreffs dieser Ausschläge sind natürlich dieselben Bemerkungen, wie oben für höhere electromotorische Kräfte, zu machen.

Folgende Beispiele mögen genügen:

Lösung	$1n NaC_2H_3O_2$		1 n NaCl		$^1/_4$ n RbCl		$^1/_{16}$ n CsCl		1 n LiCl	
E	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$	$i_{beob.}$	$i_{ber.}$
1,28 Dll.	57,9	56,2	46,2	(46,2)	397	418	299	(299)	10,7	10,7
1	55,1	54,2	44,6	44,5	387	402	279	288	10,2	10,3
0,5	48,1	48,1	42	39,6	346	358	244	256	9,0	9,2
0,2	30,0	30,1	25,8	24,7	215	224	152	160	5,4	5,7
0,1	15,8	16,0	12,4	13,2	120	119	82,4	85,5	3,2	3,0
0,05	7,9	8,0	6,2	6,6	61	60	42	43	1,7	1,5
0,02	3,3	3,2	—	—	—	—	—	—	—	—

Von den letzten Tabellen sind diejenigen für Chorlithium, Natriumacetat und Chlorrubidium als Fortsetzungen von den oben für höhere electromotorische Kräfte gegebenen

anzusehen, die übrigen zwei sind mit dem beobachteten Werth für 1 Clark als Ausgangspunkt der Rechnung umgerechnet. Die Werthe von $f(E)$, welche für diese niederen E-Werthe benutzt sind, findet man in folgender Tabelle:

E (in Daniell)	1,28	1	0,5	0,2	0,1	0,05
$f(E)$	0,281	0,270	0,242	0,151	0,080	0,040.

Der Ausschlag ist also der electromotorischen Kraft proportional, wenn diese nicht 0,1 Daniell übersteigt, und bei 0,2 Daniell ist die Abweichung noch beinahe unmerkbar, sie beträgt nur etwa 6 Proc. Bei höheren electromotorischen Kräften ist die Abweichung sehr gross, so ist $f(E)$ für $E = 1$ Clark 0,281 und für $E = 40$ Clark gleich 1 anstatt resp. 1,024 und 40,96, welche Ziffern gültig wären, wenn die bei niederen electromotorischen Kräften stattfindende Proportionalität zwischen E und $f(E)$ (Ohm'sches Gesetz) auch bei höheren electromotorischen Kräften obwalten würde.

3. Leitungsvermögen der Alkalisalze in verschiedenen Verdünnungsgraden.

Nachdem wir erkannt haben, dass die in einer Flamme zufolge einer beliebigen electromotorischen Kraft herrschende Stromstärke berechnet werden kann, sobald sie für eine bestimmte electromotorische Kraft bekannt ist, so genügt es jetzt, für jedes einzelne Salz in verschiedenen Verdünnungen die Stromstärke bei einer einzigen electromotorischen Kraft zu untersuchen. Als gemeinsame electromotorische Kraft habe ich 0,2 Daniell benutzt, theils weil unter diesen Umständen das Correctionsglied für die reine Flamme einen in Procenten von der beobachteten Grösse kleineren Betrag erreicht als für höhere electromotorische Kräfte, theils weil das Ohm'sche Gesetz unter dieser Bedingung mit recht grosser Annäherung erfüllt ist, sodass man leicht die Correctionen wegen des Widerstandes des Galvanometers ermitteln kann.

Bei den Versuchen mit verschieden concentrirten Lösungen in dem Zerstäuber wurde angenommen, dass, unabhängig von der Menge und der Natur des gelösten Salzes. gleich viel Lösung in der Zeiteinheit in die Flamme hineintrat.

Mit anderen Worten, es standen unter dieser Annahme die Zahlen der in der Zeiteinheit in die Flamme hineingeführten Salzmolecüle in demselben Verhältniss wie die Concentrationen (in Grammmolecülen pro Liter) der benutzten Salzlösungen. Die Richtigkeit dieser Annahme ist schon früher von Hrn. Gouy erwiesen.[1]) Ausserdem sprechen dafür die oben angeführten Versuche mit NaBr und NaCl (p. 24) und andere Versuche mit verschiedenen Natriumsalzen (NaOH, $NaNO_3$, $NaC_2H_3O_2$, NaBr und NaCl), welche alle sehr nahe der Flamme dieselbe Lichtstärke ertheilten, wenn äquimoleculare Lösungen derselben zerstäubt wurden. Versuche mit den beiden benutzten Lithiumsalzen (Acetat und Chlorid) ergaben ein ähnliches Resultat. Die Salze der anderen Metalle (K, Rb, Cs und Tl) gaben zu schwach leuchtende Flammen, um durch ihre Lichtstärke ein Prüfungsmittel für unsere Annahme zu ergeben. Nun ertheilen gleiche Mengen von einem Alkalimetall der Flamme gleiche Lichtstärke, unabhängig von dem negativen Radical, mit welchem das Metall in die Flamme hineingeführt wird.[2]) Folglich wurden aus den verschiedenen äquimolecularen Lösungen gleiche Mengen Metall in die Flamme hineingeführt. Ich glaube daher, dass die oben gemachte Annahme, die von Allen, welche bisher mit dem Zerstäuber arbeiteten, gemacht wurde, vollkommen durch die Versuche gerechtfertigt wird.

Die Normallösungen wurden aus den besten zugänglichen Präparaten gemacht. Da es bei den Alkalisalzen keine Schwierigkeit bietet, durch Trocknen bei hoher Temperatur vollkommen wasserfreies und unzersetztes Ausgangsmaterial zu bekommen, so sind die Normallösungen im Allgemeinen von gewogenen getrockneten Salzen zubereitet worden. Die Lithiumsalze wurden durch Lösung von getrocknetem Carbonat in abgewogener Menge dargestellt. Die Alkalihydrate wurden mittelst Titration bestimmt. Einige von den Kaliumpräparaten enthielten, jedenfalls unschädliche, Spuren von Natrium; die Rubidium und Cäsiumchloride waren etwas mit Chlorkalium und Chlornatrium verunreinigt. Da ich von

1) Gouy, l. c. p. 91.
2) Gouy, l. c. p. 95.

den letztgenannten theuren Präparaten nur kleine Mengen besass, musste ich auf eine Reinigung derselben verzichten; die unten gegebenen Ziffern zeigen, dass die Verunreinigungen zu klein waren, um die Eigenthümlichkeiten dieser Salze zu verdecken. Die verwendeten K-, Na- und Tl-Salze waren alle sehr schön krystallisirt.

Um untereinander vollkommen vergleichbare Ziffern zu erhalten, habe ich die oben (p. 28) angegebenen Maassregeln getroffen. Für die reine Flamme war der Ausschlag 2 bis 3 (10^{-8} Amp.), welche Grösse von der beobachteten abgezogen ist. In der folgenden Tabelle steht links der Gehalt der Lösungen und oben die untersuchte Verbindung. Die Zahlen der Tabelle sind die corrigirten Stromstärken (in 10^{-8} Amp.), welche dem Leitungsvermögen proportional ist.

Gehalt	KOH	KCl	KBr	KJ	KNO_3	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	LiCl	$LiC_2H_3O_2$	TlHS
1	249	221	243	294	230	242	8,1	8,4	—
1 : 4	127	127	137	136	119	121	5,1	5,4	7,8
1 : 16	70,3	67,9	71,3	64,4	60	56,5	3,9	3,8	4,3
1 : 64	31,1	30,4	33,4	30,7	29,7	28,9	1,6	2,1	3,2
1 : 256	12,2	12,6	12,9	12,2	11,8	12,4	—	—	1,6

Gehalt	NaOH	NaCl	NaBr	$NaNO_3$	$NaC_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$NaC_4H_5O_6$	RbCl	CsC
1	43,4	41,0	62,6	31,7	30,2	32,8	—	—	—
1 : 4	19,6	16,3	21,9	16,1	17,2	15,2	18,1	161	—
1 : 16	9,3	8,4	8,7	7,7	6,8	6,7	8,7	83,5	121
1 : 64	4,1	4,2	4,1	4,1	3,5	3,4	4,3	43,9	59,
1 : 256	2,1	2,0	2,1	2,3	1,9	1,9	1,8	19,5	27,
1 : 1024	—	—	—	—	—	—	—	7,7	11,
1 : 4096	—	—	—	—	—	—	—	—	3,

Bei diesen Zahlen ist es sehr auffallend, dass für gleiche Concentrationen alle Kaliumverbindungen beinahe gleich gut leiten, ebenso ist das Leitungsvermögen der verschiedenen Natriumverbindungen von derselben Grössenordnung und die beiden Lithiumsalze sind sehr wenig untereinander verschieden. Nimmt man das Mittel aus den Leitungsvermögen aller Kaliumverbindungen und aller Natriumverbindungen, so findet man das Leitungsvermögen für:

Kaliumverbindungen:				Natriumverbindungen:			
Gehalt	i	Grösste Abweichung		Gehalt	i	Grösste Abweichung	
1	247	+ 19 und	− 10 %	1	40,3	+ 55 und	− 25 %
1 : 4	128	+ 7	− 7	1 : 4	17,7	+ 24	− 15
1 : 16	65,1	+ 10	− 13	1 : 16	8,0	+ 16	− 16
1 : 64	30,7	+ 9	− 6	1 : 64	4,0	+ 7	− 15
1 : 256	12,3	+ 5	− 4	1 : 256	2,0	+ 15	− 10

Den Zahlen sind die grössten procentischen Abweichungen vom Mittel beigefügt. Diese werden im allgemeinen um so kleiner, je grösser die Verdünnung ist, obgleich die Versuchsfehler mit der Verdünnung wachsen. Bei den grössten Verdünnungen der Natriumverbindungen, wo die beobachtete Grösse von i nicht grösser ist als das Correctionsglied für die reine Flamme (2—3), wirken schon die Versuchsfehler, wie natürlich, so nachtheilig, dass die Abweichungen etwas grösser werden als bei der nächstgrössten Verdünnung. Es dürfte also, abgesehen von dieser unbedeutenden und wohl nur scheinbaren Ausnahme, berechtigt sein, folgenden allgemeinen Schluss zu ziehen:

Die verschiedenen Verbindungen eines Alkalimetalls (Kalium, Natrium oder Lithium) besitzen im Gaszustande ein sehr nahe gleiches Leitungsvermögen, besonders bei grossen Verdünnungen. Bei höheren Concentrationen macht sich die Individualität der verschiedenen Salze desselben Metalls etwas mehr geltend.

Besonders gross ist die Abweichung bei Bromnatrium (mehr als doppelt so gross als bei irgend einer anderen Verbindung), und überhaupt schliessen sich die Kaliumsalze näher aneinander als die Natriumsalze. Bemerkenswerth ist, dass die Bromide etwas besser leiten als die Chloride und (in der grössten Concentration) das Jodid (von K) besser als das entsprechende Bromid.

Eine weitere sehr deutliche Regelmässigkeit zeigt sich in der Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Concentration. Bei jeder Verbindung ist, wie man leicht aus der Tabelle ersieht, ein Werth von i sehr nahe der doppelte von dem nächstfolgenden (die grösseren Concentrationen von NaBr ausgenommen). Besonders deutlich tritt dies in den Mittelwerthen hervor, wo zufällige Abweichungen sich grösstentheils ausgleichen. Das Bromnatrium zeigt bei höheren Con-

centrationen grosse Abweichungen, weshalb ich in den untenstehenden Mittelwerthen die zwei höchsten Concentrationen davon ausgeschlossen habe. (Wie viel die Wegnahme dieser beiden Werthe bei der Berechnung der Mittelwerthe ausmacht, kann man leicht durch Vergleichung der vorigen und der folgenden Tabelle ersehen.) Neben den Mittelwerthen habe ich unter ber. Näherungswerthe geschrieben, welche im Verhältniss $1 : {}^1/_2 : {}^1/_4 : {}^1/_8 : {}^1/_{16}$ stehen.

Gehalt	Li	ber.	Na	ber.	K	ber.
1	8,3	11	34,9	34	247	256
1 : 4	5,3	5,5	17,1	17	128	128
1 : 16	3,9	2,8	7,9	8,5	65,1	64
1 : 64	1,9	1,4	3.9	4,2	30,7	32
1 : 256	—	—	2,0	2,1	12,3	16

Gehalt	$^1/_4$ Rb	ber.	$^1/_{16}$ Cs	ber.	Tl	ber.
1	161	164	121	116	—	—
1 : 4	83,5	82	59,5	58	7,8	10
1 : 16	43,9	41	27,5	29	4,3	5
1 : 64	19,5	20,5	11,7	14,5	3,2	2,5
1 : 256	7,7	10,2	3,9	7,3	1,6	1,3

Das Leitungsvermögen eines Salzdampfes nimmt nach der vorigen Tabelle sehr nahe in dem Verhältniss 1 : 2 zu, wenn der Gehalt im Verhältniss 1 : 4 wächst. Mit anderen Worten, das Leitungsvermögen ist sehr nahe der Quadratwurzel aus der Concentration proportional. Wenn man nach dieser Regel die Leitungsvermögen berechnet, so findet man bei den am besten leitenden Salzen (K-, Cs- und Rb-Salze) für die grössten Verdünnungen etwas grössere Werthe als die beobachteten, d. h. das Leitungsvermögen wächst etwas schneller als proportional der Quadratwurzel aus der Concentration. Umgekehrt ist es bei den höheren Concentrationen von den am schlechtesten leitenden Salzen (Li- und Tl-Salze), wo das Leitungsvermögen etwas langsamer zunimmt als die Quadratwurzel aus der Concentration.

Eine dritte Regelmässigkeit findet man auch gleich bei der Betrachtung der vorigen Tabelle. Je grösser das Atomgewicht des Alkalimetalls, desto grösser ist die Leitfähigkeit. Nehmen wir die unter ber. stehenden angenäherten Werthe

des Leitungsvermögens für $^1/_{16}$-normale Lösungen, so finden wir für:

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs	Tl
Atomgewicht	7	23	39	85	133	204
Leitungsvermögen	2,5	8,5	64	82	116	5

Das Thallium passt offenbar in diese Reihe nicht hinein. Thallium steht auch in anderen Hinsichten nur halbwegs in der Gruppe der Alkalimetalle und nähert sich sehr den schweren Metallen, besonders Blei. Das Leitungsvermögen seiner Dämpfe entspricht also gänzlich seiner chemischen Stellung, und man braucht es nicht als eine Ausnahme anzusehen.

4. Leitungsvermögen der Wasserstoff- und Ammoniumverbindungen.

Im Vorigen haben wir gesehen, dass die Stromstärke in der reinen (nichtsalzhaltigen) Flamme in 10^{-8} Amp. folgende Werthe annimmt.

$E = 40$	Clarks	$i = 34$	$i_{ber.} = 17{,}1$	Diff. $= -16{,}9$
20	„	21,2	11,9	$-$ 9,3
10	„	14,3	9,0	$-$ 5,3
5	„	10,0	7,0	$-$ 3,0
2	„	6,7	5,5	$-$ 2,2
1	„	5,3	4,8	$-$ 0,5
0,78	„	4,7	4,6	$-$ 0,1
0,39	„	3,8	4,0	$+$ 0,2
0,156	„	2,2	2,6	$+$ 0,4
0,078	„	1,1	1,4	$+$ 0,3

Wenn man diese Ziffern mit Hülfe der oben gegebenen Verhältnisszahl der Ausschläge zu denjenigen für 40 Clarks, nämlich:

1 : 0,697 : 0,526 : 0,408 : 0,323 : 0,281 : 0,270 : 0,242 : 0,151 : 0,08

berechnet, so findet man eine Reihe, oben als $i_{ber.}$ tabellirt, welche in keiner Weise mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung zu bringen ist. Rechnet man so, wie oben, dass die beiden Reihen für niedere electromotorische Kräfte einigermaassen übereinstimmen, so sind die Abweichungen für höhere electromotorische Kräfte, wie man aus der Tabelle ersieht, ziemlich nahe der electromotorischen Kraft proportional. Man kann daher den Ausschlag für die reine Flamme mit genügender Genauigkeit durch die folgende Formel ausdrücken:

$$i = kf(E) + k_1 E.$$

Wir werden später sehen, dass feste (oder flüssige) Partikelchen eine Leitung der Flamme verursachen, welche mit ziemlicher Annäherung dem Ohm'schen Gesetze folgt. Die obige Formel könnte also in folgender Weise gedeutet werden: Die reine Flamme leitet die Electricität in zweierlei Art, theils wie die (Alkali-) Salze, theils durch suspendirte nicht-gasförmige Partikelchen. Der Theil des Stromes, welcher durch die erstgenannte Leitung vermittelt wird, ist durch das Glied $kf(E)$, derjenige zufolge der nicht-gasförmigen Partikelchen durch das Glied $k_1 E$ dargestellt. Dass feste (oder flüssige) Partikelchen in der Flamme vorkommen, geht schon daraus hervor, dass sie ein, obgleich sehr schwaches, continuirliches Spectrum besitzt. Uebrigens ist es leicht, diese Leitung bedeutend zu vergrössern, wenn man den Luftzufluss aus dem Zerstäuber vermindert. Es erübrigt jetzt die Frage: wovon kann die mit der Leitung der Alkaliverbindungen analoge Leitung der Flamme herrühren? Von den in der Flamme vorkommenden vielen Verbindungen kommt wohl der Wasserdampf (HOH) in chemischer Beziehung einigen Alkaliverbindungen (KOH, NaOH etc.) am nächsten. Es wäre daher in erster Linie zu vermuthen, dass der Wasserdampf auch etwas an der Leitung theilnehmen würde. Untersuchen wir diese Vermuthung näher. Von 100 ccm Leuchtgas entstehen, wie leicht zu berechnen ist (vgl. p. 24), 134 ccm Wasserdampf vom gleichen Druck. Nehmen wir an, dass in der Nähe der Electroden nur die Hälfte des Leuchtgases verbrannt sei, so entsprechen 67 ccm Wasserdampf 100 ccm des zuströmenden Leuchtgases. Nun kommen in der Secunde 32 ccm Leuchtgas vom Atmosphärendruck in die Flamme hinein, folglich entspricht dies einem Zufluss von 22 ccm Wasserdampf per Secunde. Diese 22 ccm enthalten (bei Atmosphärendruck) sehr nahe 0,001 Grammmolecül H_2O; in einer Minute fliesst folglich 0,06 Grammmolecül zu. Von einer Normallösung werden (vgl. p. 24) $0{,}25 . 10^{-5}$ Grammmol. Salz pro Minute aus dem Zerstäuber mitgeführt. Die Menge von Wasserdampf in der Flamme ist also dieselbe, wie wenn eine $0{,}06/0{,}25 . 10^{-5} = 24000$-normale Wasserlösung zerstäubt würde. Es ist daher ziemlich gleichgültig, ob Wasser aus dem Zerstäuber mitgenommen wird oder nicht,

da die vom Zerstäuber gelieferte Wassermenge sich zu der aus dem Leuchtgas entstehenden wie 55,5 zu 24000 verhält. Angenommen weiter, dass das Leitungsvermögen des Wasserdampfes, wie dasjenige der Salzdämpfe, proportional der Quadratwurzel aus der Menge ist, so würde die Flamme gespeist durch eine Normallösung von Wasser im Zerstäuber (wenn kein anderes Wasser zur Flamme zugeführt würde) $\sqrt{24000} = 155$ mal schlechter leiten, als sie thatsächlich zufolge ihrem Wassergehalt thut. Dieses letzte Leitungsvermögen gibt für 0,2 Daniell eine Stromstärke von etwa $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ Amp. Also würde eine zerstäubte Normallösung von Wasser, unter gleichen Umständen, eine Stromstärke von $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp. ergeben, also etwa $^1/_{600}$ des Leitungsvermögens von den am schlechtesten leitenden Alkaliverbindungen (Li-Salze) besitzen. Wenn wir daher annehmen, dass der Wasserdampf, ausser den Staubpartikelchen, die Leitung der reinen Flamme verursacht, so ist jedenfalls das Leitungsvermögen des Wassers unvergleichlich viel kleiner als dasjenige der Alkaliverbindungen.

Man könnte vielleicht vermuthen, dass die im destillirten Wasser vorkommenden Salze das Leitungsvermögen der reinen Flamme theilweise bedingen. Dies kann aber nicht gut der Fall sein, denn Wasserleitungswasser, welches dieselben Salze in sehr viel grösserer Menge enthält, gab zerstäubt eine Flamme, welche nur wenig (etwa 10 bis 20 Proc.) oder gar nicht besser leitete als diejenige mit destillirten Wasser. (Uebrigens ist die Leitung der reinen Flamme so gut wie unabhängig von dem Wasserzufluss vom Zerstäuber.)

Ebenso wie Wasserdampf kein merkbares Leitungsvermögen besitzt, so ist dies der Fall mit den anderen Wasserstoffverbindungen, den Säuren. Ich habe von diesen drei starke anorganische Säuren, welche voraussichtlich unter den feuerbeständigsten sind, nämlich HCl, HBr und H_2SO_4 geprüft. Ich fand folgende Ausschläge (nach Correction für die reine Flamme) gültig für 0,2 Daniell:

2-*n* HCl	0,33-*n* HBr	2*n* H_2SO_4
− 0,2	+ 0,1	+ 0,2

Diese Grössen fallen gänzlich innerhalb der Beobachtungsfehler, alle untersuchten Wasserstoffverbindungen haben daher kein merkbares Leitungsvermögen. Sicherlich zerfällt

H_2SO_4 (wenigstens theilweise) in der Flamme, HCl und HBr dürften aber nicht in bemerkenswerthem Grade bei dieser Temperatur zersetzt sein. Ich habe auch Versuche mit Essigsäure (4-normale) angestellt, ebenfalls mit negativem Resultat, was ja erklärlich ist, da sie in der Flamme gänzlich zu Wasser und Kohlensäure verbrennt.

Ebenso wie die Säuren verhalten sich die Ammoniumsalze, von welchen ich nur Chlorammonium (in normaler Lösung) untersucht habe. Sie zerfallen nämlich in Ammoniak, welcher verbrannt wird, und Säure, und da die Verbrennungsproducte (H_2O und N_2) ebensowenig wie die Säure die Flamme leitend machen, so muss man dieses Verhalten der Ammoniumsalze erwarten.

5. Leitungsvermögen der Verbindungen von Mg, Ca, Sr und Ba.

Während bei den Alkaliverbindungen die Flamme in äusserst kurzer Zeit ein bestimmtes und nachher unveränderliches Leitungsvermögen annimmt, zeigen obengenannte Verbindungen ein ganz anderes Verhältniss. Wenn sich in dem Zerstäuber eine Lösung dieser Verbindungen befindet, so nimmt der Ausschlag an dem Galvanometer allmählich zu, bisweilen sehr langsam, und wächst bis zu einem Grenzwerth. Wenn man dann den Zufluss vom Zerstäuber unterbricht und denselben mit destillirtem Wasser ausspült, so verschwindet die Wirkung der Metallverbindung nicht wie bei den Alkalisalzen in ein paar Minuten, sondern die Leitfähigkeit der Flamme bleibt sehr gross und die Electroden können stundenlang geglüht werden, ohne dass diese Nachwirkung ausbleibt. In einigen Fällen kann man durch wiederholtes Waschen der Electroden mit Wasser die Ursache dieser Nachwirkung entfernen, bisweilen hilft auch dies nicht, sondern man muss die Electroden wiederholt mit Chlorwasserstoff waschen und dazwischen ausglühen, um die Platten in ihren ursprünglichen (reinen)[1]) Zustand zu versetzen. Bei diesem Waschen der Platten mit HCl wurde ein sehr aus-

1) In einigen Fällen konnte ich vor dem Waschen einen deutlichen weissen Anflug auf den Platten bemerken. Beim Ausglühen der Platten war die Flamme von der betreffenden Verbindung gefärbt (sehr deutlich bei Ba).

geprägter Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar, sobald eine Baryum- oder Strontiumverbindung untersucht war. Aus allen diesen Umständen geht deutlich hervor, dass die Platten während des Versuches sich allmählich veränderten, indem sie sich mit einem festen (oder flüssigen) Körper überzogen, welcher nur sehr langsam durch Glühen verschwand oder mit Wasser weggewaschen werden konnte oder sogar erst durch Behandlung mit Chlorwasserstoff zu entfernen war. Der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutet darauf hin, dass der betreffende feste Körper, welcher auf den Platten abgesetzt wird, ein Sulfid ist (bei Strontium und Baryum). Wahrscheinlich bildet sich aus den Verbindungen dieser Metalle mit Hülfe des im Leuchtgas immer vorkommenden Schwefelwasserstoffes (und Wassers) die so häufig bei hohen Temperaturen auftretende Mischung von Sulfid und Oxyd. Bei Magnesium und Calcium spielt wahrscheinlich das Oxyd allein dieselbe Rolle.

Am einfachsten verhalten sich die Magnesiumsalze. Wenn man eine Normallösung von $\frac{1}{2}MgSO_4$ oder $\frac{1}{2}MgCl_2$ in den Zerstäuber bringt und den Ausschlag beobachtet, so erhält man in der ersten Zeit keine andere Stellung der Galvanometernadel als für die reine Flamme. Eine electromotorische Kraft von 0,2 Daniell ergab für diese beiden Salze im ersten Augenblick nur 0,3 und 0,2 Scalenth. (à 10^{-8} Amp.) mehr als für die reine Flamme (2 Scalenth.). Bald wächst der Ausschlag, jedoch ziemlich langsam, sodass man den Verlauf gut verfolgen kann. Zuletzt erhält man einen stationären Zustand mit einem Ausschlag von 22 Scalenth., wovon 2 auf die Wirkung der reinen Flamme kommen, also 20 von der eingeführten (auf den Electroden befindlichen) Magnesia (MgO) herrühren. Für andere electromotorische Kräfte findet man folgende (für die Wirkung der reinen Flamme corrigirte) Ausschläge.

$E = 0{,}1$ Dan.	$i = 10{,}4$	$i_{ber.} = 10$ (10^{-8} Amp.)
0,2 „	20	20 „
0,5 „	56	50 „
1 „	103	100 „
1,28 „	123	128 „
2,56 „	257	256 „

Wie man aus den nebengeschriebenen nach dem Ohm'schen Gesetz berechneten Ausschlägen (i ber.) ersieht, wird dasselbe sehr nahe befolgt. Die Ausschläge sind in diesem Falle nicht so constant wie bei den Alkaliverbindungen, daher sind die vorkommenden Abweichungen erklärlich. Die an den Electrodenplatten befindlichen Magnesiapartikelchen laden sich proportional der electrischen Ladung der Platten, welche offenbar dem Potential derselben proportional ist. Da nun, wenigstens bei nicht allzu grossen Ladungen, die Menge von Magnesiatheilchen, welche sich von den Platten loslösen, immer dieselbe bleibt, so wird die von den Platten in der Zeiteinheit fortgeführte Electricitätsmenge proportional der electromotorischen Kraft. Die Partikelchen werden von der Gasströmung mit in die Höhe geführt, wo die von der positiven und negativen Platte kommenden Theilchen ohne Zweifel allmählich ihre Ladungen ausgleichen. Es ist also die durch diese scheinbare Leitung fortgeführte Electricitätsmenge und daher die zu den Platten von der Electricitätsquelle strömende Electricität der electromotorischen Kraft proportional; d. h. das Ohm'sche Gesetz gilt.[1])

Mit 1,18-normaler Chlorcalciumlösung und 0,25-normaler Strontiumnitratlösung sind ähnliche Versuche ausgeführt; es zeigte sich, dass, im Ganzen genommen, das Ohm'sche Gesetz gültig war. Folgende corrigirte Ausschläge wurden erhalten:

für $0{,}25-n$ $Sr(NO_3)_2$: 2		für $1{,}18-n$ $CaCl_2$: 2		
E = 0,05 Dan.	i = 17,5	0,2 Dan.	1 Dan.	ber.
0,2 „	70	i = 175		
1 „	280 (ber. 350)	200	935	935
		225	1025	1060
		245	1112	1175

1) Diese Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für convective Entladungen kann nur so lange stattfinden, als die geladenen Partikelchen nicht von einer Electrode zu der anderen wandern, sondern auf dem Wege sich gegen entgegengesetzt geladene Partikelchen entladen. Wenn die geladenen Partikelchen zwischen den Electroden oscilliren würden, so müsste die Stromstärke viel schneller als der electromotorischen Kraft proportional wachsen. Spuren von einer solchen Wirkung scheinen bei Blondlot's Untersuchungen über die Leitung erhitzter Luft sich bemerkbar gemacht zu haben (Journ. d. phys. (2) **6**. p. 124. 1887).

Bei der Chlorcalciumlösung wurden, da der Grenzwerth noch nicht erreicht war, Ausschläge wechselweise für 0,2 und 1 Dan. abgelesen, und die berechneten Ziffern sind aus dem Ohm'schen Gesetz gefunden unter der Annahme, dass die Zunahme des Ausschlags regelmässig vor sich ging. Wie aus den Ziffern ersichtlich, sind die berechneten Werthe für 1 Dan. immer etwas grösser als die beobachteten, bei dem Strontiumsalz sogar um 20 Proc. Dies kommt wahrscheinlich von der wirklichen Leitung der Salzdämpfe. Da diese bei den Magnesiumsalzen verschwindet, ist dies hier nicht mehr der Fall. Bei Chlorcalcium, wo der Grenzwerth recht langsam erreicht wird, ist dies sehr deutlich zu beobachten. Der Ausschlag gleich nach dem Einbringen einer 0,3 normalen $CaCl_2$-Lösung war für:

0,2 Dan. 11,3 1 Dan. 22,8.

Natürlich mussten die Platten zwischen diesen Versuchen gewaschen werden. Die beiden Ausschläge folgen in keiner Weise dem Ohm'schen Gesetz, welches ein Verhältniss derselben von 1 zu 5 verlangt, während das thatsächliche wie 1 zu 2,02 ist. Vielmehr nähert sich diese Ziffer der bei den Alkalisalzen gefundenen 1 zu 1,8. Bei der Chlorcalciumflamme findet also eine zweifache Leitung statt, theils durch eine Art von Convection, theils, aber viel unbedeutender im Grenzzustande, durch eine derjenigen der Alkalisalzdämpfe ähnlichen Leitung. Bei den Strontium- und Baryumsalzen wird der Grenzwerth viel schneller erreicht als bei Chlorcalcium, daher habe ich für diese Salze keine genauen Initialwerthe erhalten. Da bei diesen Salzen die Verhältnisse viel verwickelter und die Versuchsfehler grösser als bei den Alkalisalzen sind, und ausserdem die wenigen Versuche, welche man über die eigentliche Leitung des Salzdampfes anstellen kann, die Uebereinstimmung dieser Leitung mit derjenigen der Alkalisalzdämpfe andeuten, so habe ich die Untersuchungen betreffend die Salze der alkalischen Erden nicht weiter ausgedehnt. Einige Regelmässigkeiten, welche bei den Beobachtungen gefunden wurden, mögen kurz angedeutet werden. Der Grenzzustand bildete sich um so schneller aus, je höher das Atomgewicht des Metalls und je concentrirter die Lösung war. Die Stromstärke zufolge sowohl

der convectiven wie der eigentlichen Leitung scheint mit dem Atomgewicht des Metalls zu steigen.

Nach dem oben gesagten ist leicht zu verstehen, warum ich früher die Leitung der reinen Flamme in zwei Theile, eine convective und eine nach Art der Alkalidämpfe zerlegt habe.

6. Leitungsvermögen der Salze schwerer Metalle.

Ich habe die Salze (gewöhnlich die Chloride) der verschiedensten Metalle durchgemustert, um zu finden, ob die Dämpfe anderer Salze als der oben erwähnten der Flamme ein vergrössertes Leitungsvermögen ertheilen. Unter allen diesen Salzen habe ich nur zwei, nämlich Silbernitrat und Bleinitrat, gefunden, welche diese Eigenschaft in geringem aber doch messbarem Grade besitzen. Es wurden folgende Werthe beobachtet.

Für Silbernitrat ($1\ n\ AgNO_3$)		Für Bleinitrat ($1\ n\ \frac{1}{2}PbN_2O_6$)	
$E = 1$ Clark	40 Clarks	$E = 1$ Clark	40 Clarks
$i = 3{,}0$	9,0	$i = 2{,}9$	9,0

Da diese Werthe so klein sind, dass vermuthet werden könnte, dass sie von Spuren von Verunreinigungen herrührten, so habe ich zwei andere schön krystallisirte Präparate untersucht, wovon jedenfalls das eine, das Silbernitrat, zufolge der Bereitungsmethode keine merkbaren Spuren von Alkalisalzen enthalten konnte. Ich fand genau dasselbe Resultat wie vorhin. Es ist also wahrscheinlich, dass die Silber- und Bleisalze der Flamme ein sehr kleines Leitungsvermögen vertheilen. (64 Aequivalente dieser Salze wirken ungefähr so stark, wie ein Aequivalent der schlechtestleitenden Alkalisalze, d. h. der Lithiumsalze.) Da nun in chemischer Beziehung Silber recht nahe mit den Alkalimetallen und Blei mit Thallium und Baryum verwandt sind, so könnte eine solche kleine Einwirkung des Bleis und des Silbers, welche bei den anderen schweren Metallen nicht vorzukommen scheint, verständlich erscheinen.

Ich gebe unten die beobachteten und corrigirten Ausschläge für die anderen untersuchten Salze bei electromotorischen Kräften von 1 und 40 Clarks.

			1 Clark	40 Clarks
1	*n*	$\frac{1}{2}CuSO_4$, Kupfersulfat	0,2	0
1	*n*	$\frac{1}{2}CuCl_2$, Kupferchlorid	0,1	1,0
1	*n*	$\frac{1}{2}ZnCl_2$, Zinkchlorid	0	−1,0
1	*n*	$\frac{1}{2}ZnSO_4$, Zinksulfat	0,3	0
1,7	*n*	$\frac{1}{4}SnCl_4$, Zinnchlorid	0,1	0
1	*n*	$\frac{1}{2}CdCl_2$, Cadmiumchlorid	1,1	4
1	*n*	$\frac{1}{2}FeN_2H_8S_2O_8$, Ammoniumferrosulfat	0,8	1
1	*n*	$\frac{1}{2}NiSO_4$, Nickelsulfat	0	4
1	*n*	$\frac{1}{2}CoCl_2$, Kobaltchlorür	1,8	6
1	*n*	$\frac{1}{2}MnCl_2$, Manganchlorür	1,4	3
1	*n*	$\frac{1}{3}CrCl_3$, Chromchlorid	1,0	1,5
1	*n*	$\frac{1}{3}AlN_3O_9$, Aluminiumnitrat	0	1

Ich habe von jedem Metall im allgemeinen nur eine einzige Verbindung untersucht, da es sich früher herausgestellt hat, dass verschiedene Verbindungen desselben Metalls sich sehr ähnlich verhalten. Die untersuchten Cadmium- und Chromverbindungen enthielten anfangs sehr grosse Mengen von Alkalisalzen, ihre Flamme zeigte starke Natriumreaction und die Ausschläge waren für 1 Clark resp. 9 und 39 Scalentheile. Um diese Alkalisalze zu beseitigen, wurden die Lösungen der Cadmium- und Chromsalze mit Ammoniak gefällt und die Fällungen wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach zweitägigem Auswaschen wurden sie abfiltrirt und in Chromwasserstoff gelöst. Die so erhaltenen Präparate waren ohne Zweifel etwas chlorammoniumhaltig, da aber die Ammoniakverbindungen nicht leiten, so schadete diese Verunreinigung nicht. Die Flamme zeigte wohl noch deutliche Natriumreaction, das Leitungsvermögen der Flamme war aber auf einen Scalentheil für 1 Clark reducirt. Da nun ein Scalentheil in diesem Falle etwa $^1/_{4000}$ *n* NaCl oder $^1/_{100000}$ *n* KCl entspricht, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die noch übrige Wirkung der Cadmium- und Chromsalze auf einer verschwindenden und schwer zu entfernenden Spur von Alkalisalz beruht. Aehnlich ist es wohl auch der Fall mit den benutzten Mangan- und Kobaltsalzen, welche beide eine deutliche Natriumreaction in der Flamme ergaben. Die übrigen Salze gaben keine Spur von Natriumreaction, und ihre Wirkung auf die Flamme liegt gänzlich innerhalb der Versuchsfehler. Zu erwähnen ist weiter, dass die Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze ein kräftiges continuirliches Spectrum der Flamme ertheilten, ohne dass jedoch

die convective Leitung der Flamme nennenswerth vergrössert wurde.

Ich komme also zu dem Resultat, dass alle anderen (untersuchten) Salze, als diejenigen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, wozu auch Silber und Blei gerechnet werden können, der Bunsenflamme kein merkbares Leitungsvermögen ertheilen.

7. Leitungsvermögen von Mischungen.

Ich habe theils einige Versuche mit Mischungen von Natriumsalzen, theils einige mit Mischungen von Natrium- und Kaliumsalzen angestellt. Im ersten Falle ergab sich, dass eine Mischung von a Grammmolecülen NaCl mit b Grammmolecülen NaOH oder Na_2SO_4 der Flamme dasselbe Leitungsvermögen ertheilte, wie $a + b$ Grammmolecüle NaCl, was ja sehr leicht aus dem früher Gesagten zu verstehen ist, da alle Natriumsalze in äquivalenten Mengen nahezu dieselbe Wirkung ausüben.

Mehr Interesse bieten die Versuche mit Mischungen aus Kalium- und Natriumsalzen, welche ich deshalb hier anführe. Die Versuche wurden mit einer electromotorischen Kraft von 1 Daniell ausgeführt. Die angewandten Lösungen waren Mischungen aus verschiedenen Mengen Kaliumsulfat oder Chlorkalium mit $^1/_{36}$-normalen Lösungen von resp. Natriumsulfat oder Chlornatrium. Das Leitungsvermögen der reinen Flamme entsprach fünf Scalentheilen, welche von den beobachteten Ausschlägen abgezogen wurden. Da die beiden Reihen sehr nahe gleiche Werthe ergaben, was ja nach dem Vorigen zu erwarten war, so habe ich bei den Berechnungen das Mittel aus den beiden Reihen mit dem für beide Fälle berechneten identischen Werth verglichen. Ausserdem habe ich die Resultate in 10^{-8} Amp. und auf eine electromotorische Kraft von 0,2 Daniells umgerechnet. Die Resultate sind folgende:

	Ausschlag $A = \frac{1}{2}SO_4$	Ausschlag $A = Cl$	Mittel	i in 10^{-8} Amp. für 0,2 Dll.	$i_{ber.}$
$\frac{1}{36}$ NaA	7,8	7,5	7,7	4,8	—
$\frac{1}{40\,96}$ KA	2,3	2,3	2,3	1,4	—
$\frac{1}{61\,44}$ KA + $\frac{1}{36}$ NaA	8,6	7,9	8,3	5,2	5,3
$\frac{1}{102\,4}$ KA	7,6	8,0	7,8	4,9	—
$\frac{1}{153\,6}$ KA + $\frac{1}{36}$ NaA	11,9	11,1	11,5	7,2	6,8
$\frac{1}{256}$ KA	21,3	23,3	22,3	13,9	—

	Ausschlag A = $\frac{1}{2}SO_4$	Ausschlag A = Cl	Mittel	i in 10^{-8} Amp. für 0,2 Dan.	$i_{ber.}$
$\frac{1}{32}$ KA + $\frac{1}{32}$ NaA	18,7	21,1	19,4	12,1	12,8
$\frac{1}{64}$ KA	51,0	54,6	52,8	32,9	—
$\frac{1}{96}$ KA + $\frac{1}{96}$ NaA	—	41	41	25,6	27,2
$\frac{1}{16}$ KA	108	102	105	65	—
$\frac{1}{24}$ KA + $\frac{1}{24}$ NaA	84,8	84,5	84,7	53	53,1

Die in der vierten Columne stehenden Zahlen sind aus denen der dritten Columne durch Multiplication mit 65/105 berechnet. Das Leitungsvermögen einer von $^1/_{16}\,n$ Kalisalzlösung gefärbten Flamme ist nämlich bei 0,2 Dan. durch die Stromstärke 65.10^{-8} gekennzeichnet (vgl. p. 36). Die unter $i_{ber.}$ stehenden Ziffern sind unter der Annahme gefunden, dass die beiden in der Flamme gemischten Salzdämpfe Electrolyte sind, welche ein gemeinsames Ion besitzen. In Bezug auf den Gang der Rechnung verweise ich auf ähnliche Berechnungen über in Wasser gelöste Electrolyte.[1]) Dabei wurde auch angenommen, dass die betreffenden Kali- und Natronverbindungen in äusserster Verdünnung ein nahezu gleiches moleculares Leitungsvermögen besitzen. Wenn auch diese Grösse etwas, aber nicht sehr viel, variirte, so übte dieser Umstand keinen nennenswerthen Einfluss auf das Ergebniss der Rechnung aus. Die Rechnungen stimmen genügend gut mit der Erfahrung überein. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die bei der Rechnung gemachten Voraussetzungen sich der Wirklichkeit recht nahe anschliessen.

Andere Versuche betrafen das eigenthümliche Verhalten von Bromnatrium in höheren Concentrationen. Es ist sehr wahrscheinlich, wie wir später zeigen, dass alle Natriumsalze in der Flamme in Natron und Säure umgesetzt werden. Es findet also ein Gleichgewichtsverhältniss zwischen den vier Gasen HBr, HOH, NaBr und NaOH statt. Wenn man die Menge von HBr in der Flamme vergrösserte, so würde die Menge von NaBr auf Kosten der Menge von NaOH wachsen. Es wäre möglich, dass NaBr besser leitete als NaOH, und da der Procentgehalt an NaBr mit zunehmender Concentration wächst, so würden concentrirte Lösungen von NaBr besser leitende Flammen als entsprechende NaOH-Lösungen geben. In äusserster Verdün-

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 1. 1890.

nung wäre aber das NaBr so gut wie vollkommen in nichtleitendes HBr und NaOH zersetzt, also würden dann NaBr und NaOH gleich gut leitende Flammen ergeben. Wenn diese Erklärungsweise zutreffen würde, so müsste aber eine NaBr-Lösung eine besser leitende Flamme geben, wenn HBr sich darin befände, als wenn dies nicht der Fall wäre. Die Versuche ergaben:

$E = 0{,}2$ Daniell.	Lösung $\frac{1}{13}$ NaBr	$i = 9{,}2$	Scalentheile.
	$\frac{1}{13}$ NaBr + $\frac{1}{12}$ HBr	9,4	
	$\frac{1}{13}$ NaBr + $\frac{3}{12}$ HBr	9,3	
	$\frac{1}{13}$ NaBr + $\frac{7}{12}$ HBr	9,6	

Die beobachtete Vergrösserung des Leitungsvermögens ist so klein, dass sie innerhalb der Versuchsfehler fällt, und diejenige, welche wir zu erwarten hätten, ist viel grösser.

Dies erkennt man am leichtesten an einem numerischen Beispiel. Wenn wir annehmen, dass in der von einer Normallösung herrührenden Flamme die Hälfte des NaBr in NaOH und HBr zerfallen wäre, so würden wir für diesen Fall aus der Gleichgewichtsgleichung:

(Menge HBr) × (Menge NaOH) = Constante × (Menge HOH) × (Menge NaBr)

für die constante Grösse — Constante × (Menge HOH) den Werth $^1/_2$ erhalten. Nehmen wir nun $^1/_{13}$-normale NaBr-Lösung, so finden wir aus derselben Gleichung, dass in diesem Falle 88 Proc. des NaBr in NaOH und HBr zersetzt sind. Ebenso finden wir, dass, wenn $^7/_{12}\,n$ HBr zugesetzt wird, nur etwa die Hälfte (45 Proc.) des NaBr zerfällt. Ebenso also, wie $1\,n$ NaBr die Flamme anderthalbmal besser leitend macht als $1\,n$ NaOH, so müsste $^1/_{13}\,n$ NaBr + $^7/_{12}\,n$ HBr die Flamme auch etwa anderthalbmal besser leitend machen als $^1/_{13}\,n$ NaOH oder, was dasselbe ergibt, $^1/_{13}\,n$ NaBr allein. Aehnliche Resultate bekommt man auch für andere Annahmen über die Grösse der Zersetzung von NaBr in der von einer Normallösung gelieferten Flamme. Da wir nun thatsächlich durch Zusatz von $^7/_{12}\,n$ HBr keine merkbare Aenderung der Leitfähigkeit bekommen, so ist unser Versuch, in der oben angeführten Weise die Abweichungen des NaBr in concentrirteren Lösungen zu erklären, unhaltbar.[1])

1) Diese Beweisführung könnte natürlich leicht etwas strenger gehalten werden. Da sie aber nur ein negatives Resultat ergibt, habe ich es vorgezogen, sie nur kurz anzudeuten.

Wir haben oben angedeutet, dass vielleicht der Wasserdampf in der Flamme in äusserst geringer Menge electrolytisch dissociirt ist und dadurch die Leitung der reinen Flamme zum Theil verursacht. Unter diesen Umständen kann man die Richtigkeit der oben benutzten Correctionsweise für die Wirkung der reinen Flamme in Zweifel ziehen. Wahrscheinlich werden die corrigirten Werthe durch die benutzte Behandlungsweise etwas zu klein. Da es aber äusserst schwer wäre, mit Hülfe unserer jetzigen mangelhaften Kenntnisse über die Grösse des Leitungsvermögens in unendlicher Verdünnung für HOH (vgl. weiter unten) die unserer Hypothese von der electrolytischen Leitung entsprechende Correction zu ermitteln, so habe ich die für flüssige Electrolyten verwendete Correctionsweise benutzt. Dies habe ich um so eher gethan, als durch diese einfache Behandlungsart die Uebersichtlichkeit bewahrt wird. Auf die Berechnungen über den Einfluss der electromotorischen Kraft auf die Stromstärke würde übrigens die angedeutete Aenderung der Correction voraussichtlich keinen bedeutenden Einfluss ausüben. Jedenfalls muss man den grösseren Ziffern, bei welchen die Correction unbedeutend ist, grössere Bedeutung zuschreiben als den kleineren.

8. Electromotorische Erregung durch die Flamme.

Da die meisten oben erwähnten Versuche für eine electrolytische Leitung der Salzdämpfe sprechen, habe ich auch untersucht, ob ein Strom zwischen zwei verschiedenen in die Flamme eingetauchten einander berührenden Metallen entsteht. Dies ist wirklich der Fall. Da die Flamme für die meisten Metalle zu heiss war, konnte ich nur die schwerschmelzbarsten verwenden, nämlich ausser Platin auch Nickel und Eisen. Die electromotorische Kraft wurde, in gewöhnlicher Weise, nach der Poggendorff'schen Methode gemessen. Der Strom ging immer vom Eisen oder Nickel zum Platin durch die Flamme, also genau wie wenn die Flamme eine Salzlösung gewesen wäre. Dies letzte gilt aber nur, wenn die beiden eingetauchten Platten auf beiden Seiten von der Flamme umspült werden. Stand die eine Platte (Fe oder Ni) am Rande der Flamme, sodass nur die eine Seite

des Metalls von der Flamme berührt wurde, so waren die Störungen so gross, dass eine Umkehrung der Stromesrichtung vorkommen konnte. Umgekehrt wurde die electromotorische Kraft sehr stark vergrössert, wenn man die Platinplatte an den Rand der Flamme stellte. Um die Fehlerquellen so weit wie möglich zu beseitigen, wurden Bestimmungen bei drei Lagen der Platten in der Flamme ausgeführt. Erst wurden die Electroden so geschoben, dass die Axe der Flamme in ihre Mitte fiel. Nachher wurden die beiden Electroden so unsymmetrisch wie möglich zu den beiden Seiten gestellt, ohne dass die Flamme aufhörte, die beiden Platten zu umgeben. Das Mittel aus diesen drei Bestimmungen wurde genommen. Es wurde gefunden:

Für Fe | Pt.		Für Ni | Pt.	
in Flamme von:		in Flamme von:	
1 *n* NaCl	0,47 Dan.	1 *n* KOH	0,27 Dan.
1 *n* $\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	0,43 „	1 *n* $\frac{1}{2}$ K_2SO_4	0,25 „
1 *n* KOH	0,44 „	1 *n* $LiC_2H_3O_2$	0,23 „
Mittel	0,45 Dan. = 0,51 Volt.	Mittel	0,25 Dan. = 0,29 Volt.

Da die Eisen- und Nickelplatten etwas dicker waren als die Platinplatte, und dies vielleicht einen Einfluss haben konnte, so untersuchte ich die Potentialdifferenz zwischen einer dickeren und einer dünneren Platinplatte. Dieselbe wurde im Mittel gleich 0,02 Dan. gefunden, eine Grösse, welche innerhalb der Versuchsfehler liegt. Der Strom ging durch die Flamme von der dünnen zu der dicken Platte, wie es auch von früheren Beobachtern gefunden ist.[1]) Die oben angegebenen Potentialdifferenzen Fe | Pt und Ni | Pt sind also eigentlich etwas zu vergrössern. Dies hat aber keinen Einfluss auf unseren Schluss, dass die Salzdämpfe enthaltende Flamme sich wie ein Electrolyt verhält in Bezug auf die Potentialdifferenz zwischen darin eingetauchten verschiedenartigen Metallplatten, indem diese Potentialdifferenz von demselben Zeichen und derselben Grössenordnung ist, wie bei den wässerigen Electrolyten. Uebrigens hat Hankel schon vor über dreissig Jahren nachgewiesen, dass die Alkoholflamme sich in dieser Beziehung wie ein Electrolyt verhält.[2])

1) G. Wiedemann, Electricität. 4. p. 897. 1885.

2) Hankel, Pogg. Ann. 108. p. 148. 1859. G. Wiedemann, Electricität. 4. p. 879. 1885.

9. Zusammenstellung.

Wir wollen jetzt sehen, zu welchen Schlüssen wir durch die oben erwähnten Beobachtungen geführt werden. Wir haben zwei verschiedene Arten von Leitung zu betrachten gehabt, eine convective (von festen oder flüssigen Partikelchen herrührende) und eine für die Salzdämpfe eigenthümliche. Die charakteristischen Merkmale für die convective Leitung, welche am ausgeprägtesten bei den Magnesiumsalzen hervortritt, sind folgende. Sie fängt im allgemeinen nicht an, sobald der Salzdampf in die Flamme hineinkommt und hört nicht auf, wenn der Salzdampf aus der Flamme verschwindet, sondern sie nimmt allmählich von Null an zu während des Einblasens von Salzlösung, wächst zu einem Maximum, um dann langsam abzunehmen, nachdem der Zufluss der Salzlösung aufgehört hat. Sie wird offenbar nicht primär von den Salzdämpfen hervorgerufen, sondern ist eine Folge von der Wegführung der Ladung durch kleine feste (oder flüssige) Partikelchen, wahrscheinlich aus Oxyden und Sulfiden bestehend, welche aus dem Salz entstehen und eine Zeit lang an den Platten haften bleiben, wie es in einigen Fällen nachgewiesen ist (besonders für Ba- und Sr-Verbindungen). Diese Leitung folgt mit ziemlich grosser Annäherung dem Ohm'schen Gesetz, was nur dadurch erklärlich wird, dass die kleinen geladenen Partikelchen nicht zwischen den Electroden oscilliren, sondern sich durch Begegnung mit entgegengesetzt geladenen Partikelchen (von der anderen Electrode) neutralisiren. Diese Art von Leitung kommt allein bei den Magnesiumsalzen vor, ist vorherrschend bei den Salzen von Ca, Sr und Ba, und findet sich nur spurenweise neben der eigentlichen Dampfleitung bei den Alkaliverbindungen (vgl. p. 31). Ausserdem kommt sie in der Leitung der reinen Flamme vor.

Von ganz anderer Natur ist die eigentliche Leitung der Salzdämpfe. Sie tritt gleich ein, sobald der Salzdampf in die Flamme hineinkommt und hört gleichzeitig mit dem Verschwinden desselben aus der Flamme auf. Sie ist also als eine wesentliche Eigenschaft des Salzdampfes anzusehen. Sie folgt dem Ohm'schen Gesetz nur bei sehr niederen elec-

tromotorischen Kräften, bis zu etwa 0,2 Volt, und weicht dann sehr stark von demselben ab. Es findet aber eine grosse Regelmässigkeit für alle Salzdämpfe statt, indem die Stromstärken bei zwei verschiedenen electromotorischen Kräften in demselben Verhältniss stehen, unabhängig von der Natur des Salzdampfes. Bei niederen electromotorischen Kräften gilt, wie gesagt, das Ohm'sche Gesetz, welches bekanntlich, streng genommen, nur für die Metalle und nicht für die Electrolyte, wegen der eintretenden Polarisation, Geltung hat. Indessen haben die Untersuchungen von Clark[1]) und in letzter Zeit die von Poincaré[2]) erwiesen, dass in Electrolyten bei sehr hohen Temperaturen infolge der Diffusion der Zersetzungsproducte keine Polarisation eintritt. A fortiori muss dieser Umstand sich bei den glühenden Gasen geltend machen. Es ist daher die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für die Dampfleitung bei niederen electromotorischen Kräften kein Hinderniss für die Annahme, dass diese Leitung electrolytischer Natur sei.

Dass das Ohm'sche Gesetz bei höheren electromotorischen Kräften nicht gültig ist, kann von zwei verschiedenen Umständen herrühren. In erster Linie kann man an folgende Möglichkeit denken. Das Ohm'sche Gesetz bei den Electrolyten verlangt, dass die Ionen in dem umgebenden Mittel einen Reibungswiderstand erfahren, welcher ihrer Geschwindigkeit genau proportional ist. Dies könnte bei den wässerigen Electrolyten sehr wohl der Fall sein, da sogar bei dem wohl selten vorkommenden Potentialabfall von 1 Volt pro Millimeter die Geschwindigkeit der Ionen nur einen Bruchtheil von einem Millimeter (pr. Sec.) erreicht[3]), eine Grösse, welche wahrscheinlich gegen die Geschwindigkeit der Molecüle vollkommen verschwindet. Dies braucht aber nicht für die von uns untersuchten Gase der Fall zu sein.

Um dies besser zu beurtheilen, müssen wir uns einen Begriff über die Geschwindigkeit der Gasionen bilden. Zu

1) Clark, Phil. Mag. (5) **20.** p. 37. 1885.

2) Poincaré, Compt. rend. **110.** p. 950. 1890.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 206. 1879. G. Wiedemann, Electricität **2.** p. 966. 1883.

diesem Zwecke benützen wir die von Nernst[1]) abgeleitete Beziehung zwischen Diffusionscoëfficient und Beweglichkeit der Ionen, sowie die von Loschmidt gefundenen Gesetze für die Grösse des Diffusionscoëfficienten der Gase. Nach Loschmidt[2]) ist der Diffusionscoëfficient (k) für Kohlensäure gegen Luft bei 0° C. und 760 mm Druck.

$$k = 0{,}05123 \frac{(\text{Meter})^2}{\text{Tag}} = 0{,}142 \frac{\text{cm}^2}{\text{Sec.}}.$$

Der Diffusionscoëfficient ist nach Nernst unter übrigens gleichen Umständen umgekehrt proportional dem Reibungswiderstande, welchen die Moleküle bei ihrer Bewegung erleiden. Nach Loschmidt ist weiter der Diffusionscoëfficient eines Gases gegen Luft der Quadratwurzel aus dem Moleculargewicht des Gases nahezu proportional. Diese Regelmässigkeit, welche rein empirischer Art ist, können wir als gültig annehmen, so lange die Moleculargewichte nicht sehr verschieden sind von den Molekulargewichten der von Loschmidt untersuchten Gase. Um also einen mit Kohlensäure, dessen Moleculargewicht 44 ist, vergleichbaren Electrolyt zu nehmen, berechnen wir die Verhältnisse für Kalihydrat, dessen Ionen die Moleculargewichte K = 39 und OH = 17 haben. Die Reibungswiderstände bei der Bewegung von K und OH in Luft verhalten sich zu denjenigen von CO_2 in Luft resp. wie $\sqrt{39/44}$ und wie $\sqrt{17/44}$. Wenn wir also annehmen, dass dissociirtes Kalihydrat gegen Luft diffundirt, so wird der Diffusionscoëfficient:

$$\frac{2}{\sqrt{39/44} + \sqrt{17/44}} \cdot 0{,}142 = 0{,}182 \frac{\text{cm}^2}{\text{Sec.}}.$$

Die treibende Kraft ist nämlich in diesem Falle verdoppelt, herrührend sowohl von dem Partialdruck (den Bewegungen) des Ions K wie des Ions OH, und die Reibung ist gleich der Summe der Reibungen für K und OH.[3]) Dies gilt bei 0° C. und Atmosphärendruck; bei einer anderen Temperatur T (absolut) ist nach Loschmidt der Diffusionscoëfficient (für dissociirtes KOH):

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 613. 1888.
2) Loschmidt, Wien. Ber. Abth. 2. 62. p. 476. 1870.
3) Nernst, l. c. p. 621.

$$k_1 = 0{,}182 \frac{T^2}{(273)^2}.$$

Nun ist weiter nach einer von Nernst entwickelten Formel:

$$k_1 = 1{,}121 \,.\, 10^{-4} p_0 \frac{2uv}{u+v} \frac{\text{cm}^3}{\text{Sec.}},$$

wo p_0 den Druck von 1 Grammmolekül Gas in 1 ccm darstellt (in Kilogramm per cm²); also $p_0 = 23080\, T/273$.[1]) Durch Einführung dieser Grösse bekommen wir (für dissociirtes KOH bei der absoluten Temperatur T und Atmosphärendruck):

$$k_1 = 0{,}182 \frac{T^2}{(273)^2} = 5{,}17 \frac{T}{273} \frac{1}{\frac{1}{u} + \frac{1}{v}}.$$

Hier sind u und v die von Kohlrausch für verschiedene Ionen bestimmte Leitungsvermögen (in S.-E.). Nun ist $v = 1{,}5\, u$, wo u auf K und v auf OH Bezug hat, da nach dem Vorigen $u : v = \sqrt{17} : \sqrt{39} = 1 : 1{,}5$. u und v sind nämlich die Geschwindigkeiten, welche K und OH annehmen, wenn sie durch dieselbe Kraft getrieben werden, also den Reibungswiderständen umgekehrt proportional. Berechnen wir u und v aus der oben gegebenen Formel mit Einführung von $T = 1200 + 273$, so bekommen wir:

$$u = 0{,}316, \qquad v = 0{,}478.$$

Zur Vergleichung mag angeführt werden, dass in wässeriger Lösung bei 18° C. die Leitungsvermögen für K und OH nach Kohlrausch sind:

$$u = 48 \,.\, 10^{-7} \qquad v = 141 \,.\, 10^{-7}.^2)$$

Nun beträgt die Geschwindigkeit von K-Ionen in wässeriger Lösung (bei 18° C.), wenn der Potentialfall 1 Dan. per mm ist, 0,058 mm per Sec. Weiter sind diese Geschwindigkeiten der Grösse von u proportional, folglich ist die Geschwindigkeit (h) von K-Ionen in der Flamme (bei 1200° C.) gleich:

$$h = \frac{0{,}316}{48 \,.\, 10^{-7}} \cdot 0{,}058 \frac{\text{mm}}{\text{Sec.}} = 382 \frac{\text{cm}}{\text{Sec.}}.$$

1) Nernst, l. c. p. 616.

2) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 183. 1879. Nach neueren Ansichten sind die Zahlen $u = 59 \,.\, 10^{-7}$ und $v = 152 \,.\, 10^{-7}$ richtiger, da aber dies keinen Einfluss auf unsere Berechnungen hat, so habe ich die älteren Ziffern ungeändert gelassen.

Da in dem vorliegenden Fall die Electroden 5,6 mm voneinander entfernt sind, so wird, wenn als Stromquelle 1 Dan. benutzt wird, der Potentialabfall 5,6 Mal kleiner und daher die Geschwindigkeit der Ionen, welche dem Potentialabfall proportional ist, nur 68 cm per Sec. Die entsprechende Zahl für OH ist 102 cm per Sec. Unter der Annahme, dass die Geschwindigkeit dem Potentialfalle proportional wächst, würde bei den höchsten von mir benutzten electromotorischen Kräften (40 Clark = 51 Dan.) die Geschwindigkeit folgende Werthe erreichen:

$h = 3470$ cm per Sec., $h_1 = 5200$ cm per Sec.

Als Vergleich mag der Maxwell'sche Mittelwerth für die Geschwindigkeit der Luftmolecüle bei 1200° C. dienen. Dieser beträgt 103800 cm in der Sec., ist also unvergleichlich viel grösser als die Geschwindigkeiten der Ionen.

Obwohl die oben berechneten Zahlen für die Geschwindigkeit der Ionen wegen der Anwendung der von Loschmidt bei gewöhnlicher Temperatur gefundenen Regelmässigkeiten auf sehr hohe Temperaturen nicht sehr genau sein können, so dürften sie doch als Grundlage für die unten angestellten Betrachtungen dienen können.

Wir wollen jetzt die Grenzen bestimmen, welche die Ionengeschwindigkeiten erreichen können, ohne dass das Ohm'sche Gesetz verletzt wird. Wir benutzen dabei den von Stefan[1]) abgeleiteten Ausdruck für die von einer Art Kugeln (die Ionen) an eine andere Art von Kugeln (die Moleküle der Verbrennungsgase) abgegebene Bewegungsgrösse, wenn die beiden Arten von Kugeln im selben Raum sich geradlinig bewegen, wie man es von den Molecülen der Gase annimmt. Es seien in der Raumeinheit n_1 Kugeln der ersten Art (Ionen) mit den Geschwindigkeitscomponenten $\xi_1 + u_1$, η_1 und ζ_1, und n_2 Kugeln der zweiten Art (Moleküle der Verbrennungsgase) mit den Komponenten $\xi_2 + u_2$, η_2 und ζ_2, so ist die relative Geschwindigkeit der beiden Systeme:

$$r' = \sqrt{(\xi_1 - \xi_2 + u_1 - u_2)^2 + (\eta_1 - \eta_2)^2 + (\zeta_1 - \zeta_2)^2}$$

und die von den Kugeln erster Art an die Kugeln zweiter Art abgegebene Bewegungsgrösse W:

1) Stefan, Wien. Ber. Abth. II. 65. p. 355. 1872.

$$W = \pi s^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sum n_1 n_2 r' (\xi - \xi_1 + u_1 - u_2),$$

wo s die Summe der Radien zweier Kugeln der beiden Arten, m_1 und m_2 die Massen derselben Kugeln sind. Σ bedeutet doppelte Summirung nach n_1 und n_2.

Schreiben wir der Einfachheit halber $\xi_1 - \xi_2 = \xi$, $u_1 = u$ (die Geschwindigkeit der Ionen zufolge electrischer Kräfte) und $u_2 = 0$ (die Moleküle der Verbrennungsgase werden durch keine äusseren Kräfte verschoben), so ist ξ in unserem Falle die relative Geschwindigkeit eines von uns betrachteten Ions zu der eines Molecüls des umgebenden Gases in der Richtung der x-Axe, welche mit der Stromrichtung zusammenfällt, für den Grenzfall, dass die Stromstärke unendlich klein wird ($u = 0$). Setzen wir für diesen Fall $r' = r$ und entwickeln nach dem Taylor'schen Satz:

$$\sqrt{x + h} = \sqrt{x} + \frac{h}{2\sqrt{x}} - \frac{h^2}{8\sqrt{x^3}} + \frac{h^3}{16\sqrt{x^5}} - \frac{5}{128}\frac{h^4}{\sqrt{x^7}} + \cdots,$$

so haben wir hierin $\sqrt{x} = r$ und $h = 2\xi u + u^2$ einzuführen. Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned} W = \pi s^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sum n_1 n_2 r \Big\{ & (\xi + u) + \left(\tfrac{3}{2}\xi u^2 + \frac{u^3}{2} + \xi^2 u\right)\frac{1}{r^2} \\ & - \left(\xi^3 u^2 + 2\xi^2 u^3 + \tfrac{5}{4}\xi u^4 + \frac{u^5}{4}\right)\frac{1}{2r^4} \\ & + (\xi^4 u^3 + \tfrac{5}{2}\xi^3 u^4 + \tfrac{9}{4}\xi^2 u^5 + \tfrac{7}{8}\xi u^6 + \tfrac{1}{8}u^7)\frac{1}{2r^6} \\ & - \tfrac{3}{8}(\xi^5 u^4 + 3\xi^4 u^5 + \cdots)\frac{1}{r^8} + \cdots \Big\}. \end{aligned}$$

Wir haben hier die Reihenentwickelung bis zur sechsten Potenz von u verfolgt. Nun lässt sich diese complicirte Reihe höchst bedeutend vereinfachen. Es ist nämlich:

$$\Sigma n_1 n_2 r \xi = 0,$$

da für dasselbe r ebenso viel positive wie gleich grosse negative Werthe von ξ existiren. Aus demselben Grunde sind alle Glieder:

$$\Sigma n_1 n_2 r^b \xi^{2a+1} = 0,$$

wo a und b ganze Zahlen sind. Weiter wird:

$$\sum \frac{n_1 n_2}{r^b} \xi^2 = \sum \frac{n_1 n_2}{r^b} \eta^2 = \sum \frac{n_1 n_2}{r^b} \zeta^2 = \tfrac{1}{3} \sum n_1 n_2 r^{2-b}$$

und ebenfalls:

$$\sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \xi^4 = \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \eta^4 = \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \zeta^4 = 3 \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \xi^2 \eta^2$$

$$= 3 \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \xi^2 \zeta^2 = 3 \sum \frac{n_1 n_2}{r^{5+b}} \eta^2 \zeta^2 = \frac{1}{5} \sum \frac{n_1 n_2}{r^{1+b}}.$$ [1]

Durch Einführung dieser Abkürzungen findet man:

$$W = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \sum n_1 n_2 r \left\{ \frac{4}{3} u + \frac{4}{15} \frac{u^3}{r^2} - \frac{1}{8} \frac{u^5}{r^4} + \cdots \right\}.$$

1) Diese Formel wird sehr einfach folgendermaassen abgeleitet. Halten wir uns zu einem bestimmten Werth r der relativen Geschwindigkeit, so sind für diesen r-Werth alle Richtungen der relativen Geschwindigkeit gleich stark repräsentirt. Daraus folgt zuerst, dass: $\Sigma\xi^4 = \Sigma\eta^4 = \Sigma\zeta^4$ und $\Sigma\xi^2\eta^2 = \Sigma\xi^2\zeta^2 = \Sigma\eta^2\zeta^2$. Suchen wir jetzt das Verhältniss $\Sigma\xi^4 : \Sigma\xi^2\eta^2$. Zu diesem Zwecke zerlegen wir die Sphäre mit dem Radius r in ringförmige Schnitte um die ξ-Axe, und setzen:

$$\xi = r \cos\vartheta;$$
$$\eta = r \sin\vartheta \cos\varphi.$$

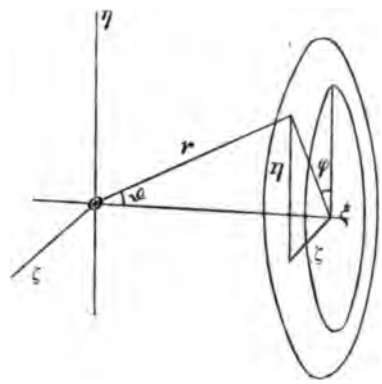


Fig. 3.

Das Flächenelement wird:

$dA = r \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$. Folglich wird:

$$\Sigma\xi^4 : \Sigma\xi^2\eta^2 = \int_0^{\pi} \cos^4\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi : \int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin^3\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi \, d\varphi,$$

$$\int_0^{\pi} \cos^4\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi \int_0^{\pi} \cos^4\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{4\pi}{5}.$$

$$\int_0^{2\pi} \cos^2\varphi \, d\varphi = \int_0^{2\pi} \sin^2\varphi \, d\varphi = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi = \pi,$$

$$\int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin^3\vartheta \, d\vartheta = \int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta - \int_0^{\pi} \cos^4\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{2}{3} - \frac{2}{5} = \frac{4}{15}.$$

Folglich:

$$\int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin^3\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi \, d\varphi = \frac{4}{15}\pi \quad \text{und} \quad \Sigma\xi^4 : \Sigma\xi^2\eta^2 = 3.$$

Dies gilt für jedes beliebige r. Folglich ist es für eine Summe, worin r wechselnde Werthe hat, auch gültig und die obenstehende Formel richtig.

Alle gerade Potenzen von u sind verschwunden. Wenn nun u gegen r sehr klein ist, so kann man alle Glieder ausser dem ersten vernachlässigen, sonst nicht. Zur näheren Erläuterung nehmen wir ein paar numerische Beispiele. Wenn $u = \frac{1}{10} r$, so wird das zweite Glied (B) nur $\frac{1}{500}$ vom ersten Glied (A) und das dritte Glied (C) $\frac{3}{320000}$ von A. Wenn $u = \frac{1}{2} r$, wird $B = \frac{1}{20} A$ und $C = \frac{3}{512} A$. Im ersten Falle können wir daher die höheren Potenzen von u vollkommen vernachlässigen. Erst wenn u ungefähr den halben Werth von r erreicht, beträgt die Correction, welche von den höheren Potenzen herrührt, eine merkbare Grösse (etwa 5 Proc.).

Kehren wir jetzt zu unserem Beispiel, glühende KOH-Dämpfe, zurück. Die grösste Geschwindigkeit der Ionen, welche bei den Versuchen vorgekommen sein kann, fanden wir gleich 52 m in der Sec. (für OH bei 40 Clarks). Die relative Geschwindigkeit r der OH-Ionen zu den Molecülen des umgebenden Mediums (die Verbrennungsgase) ist:

$$1038 \sqrt{\frac{29}{27{,}1} + \frac{29}{17}} = 1730 \text{ m pro Sec.},$$

wenn wir das mittlere Moleculargewicht der Verbrennungsgase zu 27,1 aus den oben (p. 26) gegebenen Daten berechnen (29 ist das mittlere Moleculargewicht der Luft). u ist also hier nur etwa $^1/_{33}$ von r, und es ist daher nicht wohl möglich, dass W merkbar von der Proportionalität mit u abweichen kann. Wenn aber die verlorene Bewegungsgrösse (W) der Geschwindigkeit (u) der Ionen proportional ist, so will dies nichts anderes sagen, als dass der Reibungswiderstand gegen die Bewegung der Ionen ihrer Geschwindigkeit proportional bleibt, d. h. dass das Ohm'sche Gesetz gilt.

Man könnte vielleicht einwenden, dass, obgleich die mittlere relative Geschwindigkeit 1730 m pro Sec. ist, doch einige Combinationen vorkommen, wo die relative Geschwindigkeit 100 m pro Sec. nicht erreicht. Da indessen in diesen Fällen W nicht besonders grosse Werthe annimmt und diese eben nach dem Maxwell'schen Gesetz nur ausserordentlich selten vorkommen, so dürfte dieser Einwand kein Bedenken gegen die Richtigkeit unserer Schlussfolgerung erwecken können. Ebenso wenig dürfte der Umstand, dass der Werth 52 m pro Sec. nur annähernd richtig ist, bedenklich erschei-

nen. Dies um so weniger, da die oben beobachteten Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz schon bei etwa 100 mal kleineren electromotorischen Kräften (0,5 Dan.) und Geschwindigkeiten der Ionen sehr beträchtlich sind.

Die Vorstellungen, welche wir über die Natur der Electricitätsleitung in den Gasen angenommen haben, sind also mit der Thatsache unvereinbar, dass diese Leitung wirklich nicht dem Ohm'schen Gesetz folgen sollte.

Wir müssen uns daher entschliessen, die beobachtete Abweichung für eine scheinbare zu erklären. Bei der Ableitung des Ohm'schen Gesetzes wird angenommen, dass in dem leitenden Electrolyten gleich viele Electricität transportirende Theile (Ionen) sich befinden, unabhängig von der Grösse des Potentialabfalles. Wenn z. B. bei grösseren Potentialabfällen weniger Ionen in dem Electrolyt befindlich wären, als bei niederen, so müsste, da theils die Stromstärke dem Product von Geschwindigkeit und Anzahl der Ionen, theils die Geschwindigkeit dem Potentialabfalle proportional ist, die Stromstärke langsamer als der electromotorischen Kraft proportional wachsen. Es gibt nun viele früher beobachteten Umstände, welche andeuten, dass diese Annahme mit der Wirklichkeit übereinstimmt. So fand Hittorf, dass die Grösse der Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz von der Vertheilung der Flammengase abhängig ist und unter Umständen sehr unbedeutend werden kann.[1]) Noch wichtiger ist folgende Beobachtung von Giese.[2]) Er setzte in eine Flamme zwei Electrodenpaare hinein, das eine über dem anderen. Wenn dann das obere Paar mit einer Electricitätsquelle und einem Galvanometer verbunden und ein Strom durch das untere Paar geleitet wurde, so war der Ausschlag des Galvanometers um so kleiner, je grösser die Stärke des Stromes zwischen den unteren Electroden war. Es verhält sich also als ob der untere Strom aus der Flamme die Electricität transportirenden Theilchen (Ionen) ausscheiden würde und diese nicht momentan durch Zerfall von

1) Hittorf, Pogg. Ann. **136.** p. 233. 1869.

2) Giese, Wied. Ann. **17.** p. 256. 1882. Wiedemann's Electricität **4.** p. 875. 1885.

nicht-dissociirten Molecülen ersetzt werden würden.[1]) Daher sind die Flammengase ärmer an Ionen beim Vorübergehen an den oberen Electroden, wenn die Ionen vorher theilweise durch den unten gehenden Strom ausgeschieden sind, als wenn dies nicht der Fall ist. Aus diesem Grunde erklärt auch Giese die beobachteten Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz für nur scheinbar.

Als Beispiel wollen wir den folgenden Fall untersuchen. Nehmen wir an, dass die ausgeschiedenen Ionen nicht merkbar ersetzt werden, und dass eine electromotorische Kraft von 1 Dan. zwischen den bei unseren Versuchen benutzten Electroden wirkt. Wenn die Flammengase vertical hinaufströmen, so braucht, bei dem Durchmesser der Flamme von 2 cm, 1 l von den Flammengasen, welche Menge per Secunde zuströmt, $^1/_{120}$ Sec., um an den 2,7 cm hohen Platten vorbei zu streichen. Da für eine Stromquelle von 1 Dan. die Geschwindigkeit der Ionen (K) etwa 68 cm in der Sec. beträgt und der Abstand der Platten 0,56 cm ist, so werden offenbar alle die Ionen, welche zwischen den Platten sich befinden, in $^1/_{120}$ Sec. zur Seite geführt.[2]) Mit anderen Worten, die Flammengase zwischen den Platten würden, wenn sie am oberen Rande derselben heraustreten, vollkommen nicht-leitend sein. Dies trifft natürlich nicht ein, denn schon früher ist der Potentialabfall durch die veränderten Concentrationsverhältnisse in der unmittelbaren Nähe der Electroden vermindert worden, wodurch auch die Geschwindigkeit der Ionen (K) kleiner ausfällt als oben angenommen wurde. Inzwischen ist ersichtlich, dass diese veränderten Concentrationsverhältnisse theils bei sehr kleinen Stromstärken verschwindend klein ausfallen, theils bei electromotorischen Kräften, die unter 1 Dan. liegen, schon einen merklichen Einfluss haben müssen. Dies stimmt gut mit der oben gemachten Erfahrung überein, dass die ersten merkbaren Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz bei etwa 0,2 Dan. auftreten. Man sieht auch leicht, dass, wenn wir die richtige Ursache gefunden haben,

1) Einige Umstände (vgl. Abth. 2) deuten darauf hin, dass bei unseren Versuchen der Ersatz nahezu vernachlässigt werden kann.

2) Das andere Ion OH wird noch anderthalb mal schneller ausgeschieden.

die Abweichung vom Ohm'schen Gesetz bei um so niedereren electromotorischen Kräften auftreten muss, je näher die Electroden aneinander stehen, und je grösser ihre Höhendimensionen sind. Da also unsere Hypothese noch experimentell sehr leicht bestätigt werden kann, stehen wir hier von einer weiteren Discussion derselben ab.

Alle anderen untersuchten Eigenschaften der Salzdämpfe lassen sich einfach durch die Annahme einer electrolytischen Dissociation derselben erklären. Zuerst will ich die electromotorische Kraft eines aus Flammengasen und zwei metallisch verbundenen verschiedenen Metallplatten (Pt und Fe oder Pt und Ni) zusammengesetzten Elementes nennen, welche von demselben Zeichen und derselben Grössenordnung ist, wie wenn die Flammengase electrolytisch leitende Lösungen wären. Von den drei Metallen ist Platin am meisten negativ, danach kommt Nickel und zuletzt Eisen, genau wie bei den Electrolyten.

Der Umstand, dass verschiedene Verbindungen desselben Metalls gleich gut leiten, ist auch leicht mit der Annahme einer electrolytischen Dissociation zu vereinigen. Wenn das Salz merkbar dissociirt ist, und, wie wir gefunden haben, die Säure des Salzes keine merkbare Leitungsfähigkeit oder eine Leitungsfähigkeit von der Ordnung derjenigen des Wasserdampfes besitzt, so muss ein Gleichgewichtsverhältniss entstehen, wo, infolge der grossen Menge von anwesendem Wasserdampf, das Salz beinahe vollständig in Säure und Basis zersetzt wird. Es verhält sich ganz einfach so, als ob das Wasser und die Säure des Salzes zwei ungefähr gleich starke Säuren wären, unter welchen Umständen das in grossem Ueberfluss vorkommende Wasser (vgl. p. 42) die Säure des Salzes so gut wie vollkommen verdrängen muss, wie dies leicht aus der Theorie der electrolytischen Dissociation abgeleitet werden kann.[1]) Wenn wir also verschiedene Kalisalze in die Flamme hineinführen, so entsteht doch immer das Hydrat und die nichtleitende Säure (falls sie nicht weiter zerfällt). Es ist daher kein Wunder, dass die verschiedenen Kaliumsalze sehr nahe gleich gut leiten.

Wir kommen also zu dem Schlusse, dass die leitenden

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 1. 1890.

Verbindungen in der Flamme die Oxydhydrate der betreffenden Metalle sind. Es entsteht dann die Frage, ob diese Hydrate wohl bei der hohen Temperatur der Flamme existiren können. Was die schweren Metalle betrifft, so wird man wohl diese Frage verneinen müssen, ihre Verbindungen sind aber Nichtleiter, und sie kommen daher nicht in Betracht. Die Hydrate der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium können, soweit bisher bekannt ist, die höchsten vorkommenden Hitzegrade aushalten, ohne merkbar zersetzt zu sein. Dasselbe ist der Fall mit Barythydrat, dagegen können Calciumhydrat und nach einigen Angaben Strontiumhydrat durch Rothglühhitze entwässert werden. Diese Angaben betreffen aber den Fall, dass kein Wasserdampf in beträchtlicher Menge anwesend ist. Das letzte trifft bei unseren Versuchen nicht zu, und dies ändert bedeutend die Verhältnisse, sodass es wohl denkbar ist, dass in der Bunsenflamme sowohl Calcium- als Strontiumhydrat, wenigstens zum grossen Theil, bestehen können, obgleich die Rothglühhitze überschritten ist. Was das Wasser selbst betrifft, ist es bei den von uns benutzten Temperaturgraden nicht merkbar zerfallen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den übrigen drei leitenden Körpern, Thallium, Blei und Silber. Von den Hydraten dieser Metalle dürfte man nicht gut annehmen können, dass sie, wenn auch grosse Wassermengen in Dampfform anwesend sind, bei höheren Temperaturen existiren können. Betreffs des Thalliums haben wir auch gesehen, dass es nicht seinen Platz unter den Alkalimetallen einnimmt, sondern viel schlechter leitet, als man vermuthen müsste, wenn man es für ein regelmässiges Alkalimetall hielte. Silber- und Bleiverbindungen leiten nur äusserst wenig. Welche Körper bei den Thallium-, Silber- oder Bleihaltigen Flammen die Rolle des Leiters übernehmen, ob die Oxyde oder die Sulfide oder Spuren der unzersetzten Salze, kann aus unseren bisherigen Erfahrungen wohl kaum ermittelt werden.

Wir haben oben gesehen, dass, obgleich verschiedene Verbindungen eines Metalls sehr nahe gleich gut leiten, doch, besonders bei grösseren Concentrationen, die Individualität

des angewandten Salzes etwas hervortritt. Sehr deutlich zeigte sich dies bei Bromnatrium. Durch eigene Versuche mit diesem Salz bei Anwesenheit von Bromwasserstoff wurden wir zu dem Schlusse geführt, dass die Massenwirkung der Spaltungsproducte (NaOH und HBr) nicht gut dieses Resultat verursachen kann. Man könnte sich vielleicht diese Abweichungen folgendermaassen zurechtlegen. Das Salz kommt in kleinen Wassertröpfchen in den untersten Theil der Flamme hinein. Zuerst verdunstet das Wasser und erst später wird das Salz verflüchtigt. Die Salzdämpfe bilden daher wahrscheinlich im ersten Moment kleine abgesonderte Gasmassen, in welche der Wasserdampf hineindiffundirt und das Salz sehr schnell zersetzt. Es wäre ja denkbar, dass, bei der grossen Geschwindigkeit der Flammengase, noch nicht alle Salzmolecüle zersetzt sind, wenn sie zwischen den Electroden auftreten, und dies könnte um so leichter eintreffen, je mehr Salzmolecüle nebeneinander liegen, das heisst, je mehr Salz in den Tröpfchen vorhanden ist oder je concentrirter die Lösung im Zerstäuber ist. Dieser störende Umstand ist jedoch von relativ geringer Bedeutung.

Wir kommen jetzt zu der Frage nach der Veränderung der Leitfähigkeit mit dem Concentrationsgrade. Wie wir oben mit grosser Regelmässigkeit in allen untersuchten Fällen gefunden haben, ist die Leitfähigkeit auffallend nahe der Quadratwurzel aus der Concentration proportional. Ein ähnliches Verhältniss finden wir bei den schwachen Säuren in wässeriger Lösung, was ja auch von der Dissociationstheorie verlangt wird. Wenn also unsere Substanzen in den Flammengasen sehr wenig dissociirte Körper wären, so würde ihr Verhalten in dieser Beziehung vollkommen regelrecht sein. Um dies zu beurtheilen, suchen wir den Dissociationsgrad annähernd zu bestimmen. Aus den oben berechneten Werthen für das Leitungsvermögen von K und OH in der Bunsenflamme geht hervor, dass die moleculare Leitfähigkeit μ_∞ (in äusserster Verdünnung) von vollkommen dissociirtem KOH bei 1200° C.

$$\mu_\infty = u + v = 0{,}316 + 0{,}478 = 0{,}794 \text{ (S.-E.)}$$

beträgt. Bei den angegebenen Dimensionen des Leiters (25,2 . 10,8 qmm Querschnitt und 5,6 mm Länge) würde

eine Flamme vom Gehalt 1 unter Einwirkung einer electromotorischen Kraft von 1 Volt eine Stromstärke von 0,794 . 1,06 . 25,2 . 10,8 / 0,0056 = 40900 Ampère ergeben.[1]) Daher würde eine electromotorische Kraft von 0,23 Volt (= 0,2 Daniell) bei einer Concentration der Flamme von $1{,}6 \cdot 10^{-10}$ (Zerstäubung von $^1/_{256}\,n$ Lösung) die Stromstärke $0{,}23 \cdot 40900 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-10} = 15{,}05\ 10^{-7}$ Amp. liefern, wenn vollkommene Dissociation obwalten würde. Nun erhält man thatsächlich eine Stromstärke von $1{,}23 \cdot 10^{-7}$ Amp. Es sind also 1,23/15,05 = 0,082 Theile des KOH dissociirt.[2]) Dies ist, wenn wir die Caesium- und Rubidiumsalzdämpfe ausnehmen, der am meisten dissociirte Salzdampf, welcher untersucht worden ist. Wenn der Dissociationsgrad sehr klein ist, so muss nach der Gleichgewichtsgleichung:

$$x^2 = k \cdot V(1 - x)$$

(wo x = Dissociationsgrad, k = Dissociationsconstante und V = Verdünnung = 1 : Gehalt), da x gegen 1 verschwindet, der Dissociationsgrad umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Concentration sein. Da nun weiter das Leitungsvermögen eines Electrolyten gleich dem Product von Concentration und $x \cdot \mu_\infty$ ist, so muss, da μ_∞ constant bleibt, das Leitungsvermögen der Quadratwurzel aus der Concentration proportional sein.

Was μ_∞ betrifft, so sollte dasselbe nach der Loschmidt'schen Regel um so geringer werden, je grösser das Atomgewicht des Metalls ist. Wenn wir nach dieser Regel wie oben μ_∞ berechnen, so finden wir für:

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
μ_∞ =	1,26	0,92	0,82	0,72	0,67.

1) Hierbei wird die kleine Correction wegen der Biegung der Stromlinien vernachlässigt.

2) Der oben verwendete Werth von μ_∞ ist noch mit $\sqrt{29{,}27{,}1}$ zu multipliciren, da das mittlere Moleculargewicht der Verbrennungsgase 27,1 beträgt, während das oben berechnete μ_∞ für die Bewegung der Ionen in Luft (mittl. Mol.-Gew. = 29) gilt. In demselben Verhältnisse wird natürlich der Werth für den Dissociationsgrad vermindert. Ausserdem ist dieser Werth um 6 Proc. zu vergrössern wegen der Abweichung vom Ohm'schen Gesetz, welche für 0,2 Dan. etwa 6 Proc. erreicht. Wir bekommen daher μ_∞ = 0,82 und den Dissociationsgrad (für $^1/_{16}$ KOH) = 0,084, welche Ziffern wir später verwenden werden.

Hierbei ist zu bemerken, dass aus den Untersuchungen von Kohlrausch hervorgeht, dass bei den flüssigen Electrolyten keineswegs μ_∞ abnimmt, während das Atomgewicht des Metalls zunimmt, sondern eher das Gegentheil eintrifft. Da nun unsere Vorstellungen über den Vorgang der Leitung in Gasen und Flüssigkeiten gleichartig sind, so ist es wohl kaum wahrscheinlich, dass bei den Salzdämpfen die Werthe von μ_∞ so stark mit steigendem Atomgewicht abnehmen, wie es die obige Rechnung ergibt. Da indessen eine consequente Durchführung der Berechnungsweise, welche wir eingeschlagen haben, wohl der Zuhülfenahme von mehr oder weniger willkürlichen Annahmen über die Grösse von μ_∞ vorzuziehen ist, so habe ich den Dissociationsgrad für die anderen Verbindungen in genau derselben Weise berechnet, wie oben für KOH, und finde für Flammen, welche durch Zerstäubung von $^1/_{256}$-normalen und 1-normalen Lösungen entstehen, folgende Werthe:

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$^1/_{256}n$	0,0042 [1])	0,012	0,084	0,15	0,23
$1n$	0,00014	0,00083	0,0065	0,010 [2])	0,016 [3]).

Bei den untersuchten Caesium- und Rubidiumverbindungen erreicht der Dissociationsgrad so hohe Werthe, dass die oben abgeleitete Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Quadratwurzel aus der Concentration nicht mehr gilt. Anstatt dessen wächst das Leitungsvermögen schneller als der Quadratwurzel proportional, wie es die Theorie verlangt. Um dies deutlich zu zeigen, habe ich aus dem Leitungsvermögen für $^1/_{256}$-normale Lösung diejenigen für nächstliegende Concentrationsgrade berechnet und mit den gefundenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	RbCl.		CsCl		
Gehalt	gef.	ber.	gef.	ber.	ber.$_2$
1 : 64	43,9	40,7	59,5	58,7	59,6
1 : 256	19,5	(19,5)	27,5	(27,5)	(27,5)
1 : 1024	7,7	8,9	11,7	12,0	11,7
1 : 4096			3,9	4,7	4,4

1) Ausschlag für 0,2 Dan. gleich 0,95 angenommen (= 0,5 . 1 . 9. vergl. p. 36).

2) Ausschlag für 0,2 Dan. gleich 322 angenommen (= 2 . 161).

3) Ausschlag für 0,2 Dan. gleich 484 angenommen (= 4 . 121).

Die Uebereinstimmung ist so gut als man erwarten kann. Besonders kommt für CsCl der berechnete Werth dem beobachteten äusserst nahe. Es ist offenbar, dass man umgekehrt aus den Abweichungen von der Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und Quadratwurzel aus dem Gehalt den Dissociationsgrad berechnen kann. Man bekommt um so genauere Werthe, je grösser diese Abweichungen sind. Führen wir diese Rechnung für CsCl aus, so finden wir den Dissociationsgrad gleich etwa 0,275 für $^1/_{256}$-normale Lösung. Die unter Annahme dieses Dissociationsgrades berechneten Ziffern stehen unter $ber._2$ geschrieben. Unter dieser Voraussetzung wird der Dissociationsgrad für $1:4096\cdot n$ CsCl 0,70; wir sehen also, dass bei diesen grossen Verdünnungen jedenfalls einer von den untersuchten Salzdämpfen recht nahe an den Grenzzustand, vollkommene Dissociation, gekommen ist.

Aus der oben gemachten Annahme, dass die bei niedriger Temperatur gefundenen Regelmässigkeiten der Gasdiffussion auch bei der Temperatur der Glühhitze obwalten, haben wir den Dissociationsgrad für die aus einer $^1/_{256}$-normalen CsCl-Lösung stammenden CsCl-Dämpfe gleich 0,23 berechnet. Aus dem direct beobachteten Leitungsvermögen lässt sich dieser Dissociationsgrad zu 0,275 ermitteln. Diese Uebereinstimmung ist viel besser als wir erwarten könnten, und es ist wohl kein Zweifel, dass wir dieselbe zum Theil dem Zufalle verdanken.[1]) Diese Rechnung wurde hauptsächlich durch den neulich gemachten Einwand veranlasst[2]), dass unsere

1) Es verdient wohl bemerkt zu werden, dass der oben berechnete Werth des Dissociationsgrades von dem benutzten Temperaturwerth unabhängig ist. Denn nach p. 56 ist $\mu_\infty = u + v$ der absoluten Temperatur proportional und dasselbe ist der Fall mit dem Volumen, in welchem 1 Grammmolecül Salzdampf sich befindet (vgl. p. 27). Bei der Berechnung des Dissociationsgrades geht die eine dieser Grössen in den Nenner, die andere in den Zähler ein (vgl. p. 66). Zwei Correctionen, welche schwer zu berechnen sind, aber in entgegengesetzter Richtung wirken und nicht all zu erheblich sein dürften, seien noch erwähnt. Die eine wäre wegen der Biegung der Stromlinien zwischen den Electroden, die andere wegen der nach vollständiger Verbrennung überschüssigen Luft in der Flamme, einzuführen.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **20.** p. 446. 1890. Vgl. weiter unten.

Kenntnisse über die Beweglichkeit der Molecüle in Gasen und Flüssigkeiten und über die Grösse des Leitungsvermögens wässeriger Lösungen ein ausserordentlich viel grösseres Leitungsvermögen als das beobachtete bei den Gasen verlangt, wenn wir annehmen, dass in beiden Fällen die electrolytische Dissociation Ursache der Leitung sei. Jedenfalls lehrt die Rechnung, dass diese Behauptung absolut unhaltbar ist.

Die Abweichungen, welche bei den wenig leitenden Lithium- und Thalliumsalzen vorkommen, können vielleicht in derselben Weise gedeutet werden, wie diejenigen bei Bromnatrium.

Die oben angeführten Versuche mit Mischungen von Kalium- und Natriumverbindungen lassen sich auch leicht berechnen unter der Annahme, dass die Dämpfe Electrolyte mit einem gemeinsamen Ion sind. Wie wir oben gefunden haben, ist das gemeinsame Ion wahrscheinlich Hydroxyl (OH).

Wir kommen daher zu dem Schlusse, dass die hier untersuchten Eigenschaften der Salzdämpfe sich alle, mit Ausnahme der Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz, leicht ableiten lassen, wenn man annimmt, dass die Dämpfe electrisch dissociirt sind. Der Dissociationsgrad ist viel kleiner als für andere untersuchte Electrolyte in gleicher Verdünnung, was ganz einfach davon herrührt, dass eine so kleine Zersetzung bei flüssigen Electrolyten in wässeriger Lösung kaum sicher festgestellt werden könnte. Die Grössenordnung der Dissociationsconstanten (berechnet aus den Daten für $^1/_{256}$ n-Lösungen) wird durch folgende Ziffern dargestellt:

LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
$2{,}9 \cdot 10^{-15}$	$2{,}4 \cdot 10^{-14}$	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	$4{,}4 \cdot 10^{-12}$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$

Da aber sehr häufig die Ansicht ausgesprochen worden ist, dass die Leitung der Salzdämpfe von convectiver Natur sein könnte, wollen wir zum Schluss nachweisen, inwiefern diese Hypothese mit unseren Erfahrungen vereinbar ist. Eine convective Leitung kommt bei den Flammen von Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Baryumverbindungen vor, rührt aber nicht von gasförmigen Producten her und kann also nicht gut als eine Leitung der Dämpfe rubricirt werden.

Die Annahme von einer convectiven Leitung durch Gaspartikelchen, welche sich an den Electroden laden und entladen, würde zuerst sehr schwer mit unseren anderweitigen Erfahrungen, dass Gase nicht electrisch geladen werden können, zu vereinbaren sein. Weiter müsste man wohl annehmen, dass, die entladenden Theile mögen gasförmig sein, oder nicht, die Stromstärke proportional der electromotorischen Kraft oder noch schneller wachsen würde (vgl. p. 45). Der Ausweg, welcher sich bei der Annahme electrolytischer Leitung in der Ansicht, dass die Dissociation nicht momentan vor sich geht, zur Erklärung der Abweichung vom Ohm'schen Gesetz darbietet, kann kaum in modificirter Form bei der Annahme convectiver Leitung benutzt werden. Man würde vielleicht die electromotorische Kraft der Platineisen- und Platinnickelelemente in der Flamme bei einer convectiven Leitung derselben erklärlich machen können, aber jedenfalls nicht so ungezwungen wie mit der oben benutzten Annahme. Es wäre auch schwer zu verstehen, warum die verschiedenen Verbindungen eines Metalls ungefähr gleich gut durch Convection leiten, ebenso warum die chemischen Eigenschaften und die Atomgewichte der Metalle einen so ausgeprägten Einfluss haben. Dagegen stehen die chemischen Eigenschaften der Electrolyte, wie es von den wässerigen Lösungen bekannt ist, im engsten Zusammenhange mit ihrem Dissociationsgrad.

Die Erklärung der Veränderlichkeit des Leitungsvermögens mit der Concentration würde aber für eine Convectionshypothese die grösste Schwierigkeit bieten. Denn die convectiv leitenden Partikelchen, welche von den Salzen herrühren, müssten doch wohl in ungefähr doppelter Menge vorhanden sein, wenn doppelt so viel Salz in die Flamme gebracht wird, oder, mit anderen Worten, die Leitfähigkeit müsste wenigstens in erster Annäherung dem Salzgehalt direct proportional sein. Dies wird aber in entschiedenster Weise durch die Versuche verneint.

Alle unsere Erfahrungen über die Leitung der Salzdämpfe (wenn nicht feste oder flüssige Theilchen sich daraus ausscheiden) weisen also die Convectionshypothese zurück.

Zuletzt will ich nebenbei auf eine nicht uninteressante

Analogie aufmerksam machen. In den Säuren CH_3COOH, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$ und CCl_3COOH (Essigsäure und ihre Chlorsubstitutionsproducte) steigen die Gewichte der negativen Ionen von der einen zur nächstfolgenden mit dem Betrage 34,5. Gleichzeitig wächst, nach Ostwald[1]), der Logarithmus der Dissociationsconstante von einer Säure zur nächstfolgenden mit einer annähernd constanten Grösse nämlich resp. 1,94, 1,52 und 1,37 (die absoluten Werthe sind 0,25—5, 0,19—3, 0,71—2 und 0,08). Ebenso nimmt in den (gasförmigen) Hydraten LiOH, NaOH und KOH, das Gewicht des positiven Ions von einem Hydrat zum nächstfolgenden um die Grösse 16 zu (absolute Werthe 7, 23 und 39 resp.). Der Logarithmus der Dissociationsconstante steigt gleichzeitig mit ungefähr gleichen Werthen 1,19 und 1,71 (absolute Werthe 0,19—15[2]), 0,38—14 und 0,09—12 resp.). Eine zweite ähnliche Reihe bilden die positiven Ionen von KOH, RbOH und CsOH. Die Differenzen für die Gewichte sind resp. 46,3 und 47,3 (absolute Werthe 39, 85,3 und 132,6), und für den Logarithmus der Dissociationsconstante 0,56 und 0,40 (absolute Werthe 0,09—12, 0,65—12 und 0,05—11).

10. Bemerkungen über die Resultate der Arbeiten von Herren J. J. Thomson und E. Wiedemann und H. Ebert betreffend die electrische Leitung heisser Dämpfe.[3])

Die beiden erwähnten Untersuchungen führten ihre Verfasser zu untereinander sehr verschiedenen und von den oben abgeleiteten sehr abweichenden Schlüssen.

Ich will hier kurz die wahrscheinliche Ursache dieses Umstandes andeuten und fange dabei mit der Abhandlung der Herren E. Wiedemann und Ebert an.

Die Versuche dieser beiden Physiker wurden auch mit nach der Gouy'schen Methode gefärbten Flammen ausgeführt. In anderen Hinsichten war aber die Versuchsanord-

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **3.** p. 176. 1889.

2) Wegen der grossen Veränderlichkeit der Dissociationsconstante für LiOH, habe ich dieselbe aus den Beobachtungen für 1 *n* und $^1/_{64}$ *n* Lösung berechnet, und das geometrische Mittel daraus benutzt.

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **20.** p. 358 und 441. 1890. E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **35.** p. 237. 1888.

nung sehr verschieden von der oben beschriebenen. So wurden nur sehr hohe electromotorische Kräfte benutzt, und was vielleicht noch mehr die von meinen abweichenden Resultate veranlasst hat, die Electroden scheinen nicht sehr warm gewesen zu sein. Darauf deutet besonders der Umstand, dass dieselben, welche für gewöhnlich aus millimeterdicken Platindrähten mit Endkugeln von 2 mm Durchmesser bestanden, bisweilen gegen andere Metalle, unter anderem Quecksilber, oder sogar gegen befeuchtetes Fliesspapier vertauscht wurden. Dass unter diesen Umständen die Entladung disruptiver Natur war, dürfte kaum befremden, da die den Electroden nächstliegenden Gaspartien nicht stark erwärmt waren. Wenn aber eine gewöhnliche Leitung (durch Electrolyse oder Convection) stattfand, so müsste man erwarten, dass, bei der niederen Temperatur der Electroden, welche wohl Condensationen veranlassten, und bei den hohen electromotorischen Kräften (wenigstens 200 Volt), der convective Theil eine sehr grosse Rolle gespielt hat. Bei 200 Volt wurde auch gefunden, dass durch Zerstäubung von $^1/_3$-normaler Chlorkaliumlösung der Galvanometerausschlag nur etwa verdoppelt wurde (der Ausschlag für reine Flamme als Einheit), während bei meinen Versuchen (0,2 Dan.) der 100-fache Ausschlag durch 1-normale Lösung hervorgerufen wurde, obgleich der von mir verwendete Zerstäuber etwas schwächere Wirkung gehabt zu haben scheint. Ausserdem haben die Herren E. Wiedemann und Ebert bei ihrer Anwendung von relativ kalten Electroden mit grossen Schwierigkeiten wegen unipolarer Leitung zu kämpfen gehabt. So kam es bisweilen vor, dass der Strom von 200 Volt electromotorischer Kraft in der einen Richtung einen Ausschlag von 4,0, in der anderen Richtung von 0,0 Scalentheilen ergab.

Die Herren E. Wiedemann und Ebert haben, wie gesagt, diese disruptiven Entladungen und die Umstände, welche dieselben bedingen, untersucht. Die von mir ausgeführten Versuche über die Leitung der Flammen beschäftigen sich also eigentlich mit einem anderen Gebiet als die Untersuchungen der Herren E. Wiedemann und Ebert. Nur der Umstand, dass diese Gelehrten durch eine viel zu

weit gehende Verallgemeinerung die Existenz einer wirklichen Leitung, als dessen Gegensatz sie disruptive Gasentladungen[1]) setzen, verneinten, hat mich zu den oben genannten Bemerkungen veranlasst.

Die Versuche von J. J. Thomson sind den von mir angestellten ähnlicher. Er brachte die zu untersuchenden Körper in ein in einem Fletcher-Ofen befindliches, von Eisen und Asbest umgebenes Platinrohr, wo sie in Gasform übergingen. In dieses Rohr ragten zwei Electroden hinein, welche mit einem Galvanometer und einer Batterie von Daniellelementen verbunden waren. Die Ausschläge des Galvanometers waren sehr unstet, und der Verfasser sagt selbst, dass, obgleich bisweilen Ausschläge angegeben sind, dieselben eher von qualitativer als von quantitativer Bedeutung sind. Um den Beobachtungen des Hrn. Thomson volle Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, gebe ich seine Tabelle in extenso. Die Röhre war gelbglühend.

Luft	Kleiner Ausschlag, etwa 10—12 Scalenth. für 156 Daniell.
Stickstoff	Ungefähr wie Luft.
Kohlensäure	Etwas weniger wie Luft.
Ammoniak	Dasselbe
Wasserdampf	Bedeutend weniger wie Luft.
Schwefelsäure	Kleiner Ausschlag; unbedeutend mehr wie Luft.
Salpetersäure	Ungefähr wie Luft.
Schwefel (in Stickstoff)	Kleiner Ausschlag.
Schwefelwasserstoff (in Stickstoff)	Sehr kleiner Ausschlag, bis Weissglühhitze erreicht wurde.
Quecksilber	Höchst unbedeutender Ausschlag, kleiner wie für Luft.
Chlorwasserstoff	Grosse Ablenkung, ausserhalb der Scala für 12 Dan.
Jodwasserstoff	Aeusserst grosse Ablenkung, grösser als für HCl.
Jod	Sehr grosser Ausschlag, vergleichbar mit HJ.
Brom	Grosse Ablenkung.
Jodkalium	Leitet sehr gut, aber nicht wie HCl, HJ oder J.
Chlorammonium	Leitet gut.
Chlornatrium	Grosse Ablenkung.
Chlorkalium	Dasselbe.

1) Die Versuche von Perrot deuten darauf hin, dass die disruptiven Entladungen (in Wasserdampf) dem Faraday'schen Gesetze folgen, also electrolytischer Natur sind. Ann. de chim. et de phys. **61.** p. 161. 1861. G. Wiedemann, Electricität. **4.** p. 829. 1883.

Die Versuchsmethode des Hrn. Thomson unterscheidet sich von der oben benutzten hauptsächlich darin, dass die untersuchten Gase im ersten Fall nicht wie im zweiten mit grossen Mengen von Wasserdampf (und anderen Verbrennungsgasen) gemischt sind. Es ist aber sehr schwer zu verstehen, wie durch diesen Umstand die verschiedene Leitung der Wasserstoffsäuren in den beiden Fällen erklärt werden kann. Nach meinen Versuchen leiten diese Säuren (HCl und HBr) nicht merkbar, nach den Versuchen des Hrn. Thomson sind sie (HCl und HJ) die besten untersuchten Leiter, besser wie die K- und Na-Salze. Ebenso mit dem Chlorammonium. Dass Luft, Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelsäure, Wasserdampf und Salpetersäure äusserst schlecht leiten, stimmt mit meinen Versuchen. Es ist auch schwer, die Resultate des Hrn. Thomson untereinander in Einklang zu bringen. Hr. Thomson sagt nämlich, dass Gase, welche in Atome zerfallen sind, leiten, diejenigen, welche in Molecüle zerfallen, leiten aber nicht. Als Beispiele der ersten Gattung werden nun HCl und HJ angeführt, für die zweite Gattung H_2O und H_3N. Wenn HCl und HJ zerfallen (HCl zerfällt nach Crafts und Meyer erst merkbar bei 1500, also über Gelbglühhitze, HJ etwas früher), so zerfallen sie in H_2 und Cl_2 resp. J_2, wenn diese Molecüle existenzfähig sind, was jedenfalls für H_2 ausser Zweifel steht, und nicht in H und Cl resp. J, wie Hr. Thomson annimmt. Weiter kann ein Theil von Cl_2 und J_2 in einfache Atome (Cl_2 jedenfalls unbedeutend bei Gelbglühhitze) zerfallen. Es wäre aber sonderbar, wenn diese Chlor- und Jodmengen, welche höchstens einen Partialdruck von $^2/_3$ Atmosphäre besitzen können (wenn HCl und HJ total zersetzt wären), besser leiteten, als Chlor und Jod selbst, wenn sie in grösserer Menge (1 Atmosphäre) vorhanden sind. Und doch soll nach Hrn. Thomson's Angabe HJ besser leiten als J_2. Chlor ist leider nicht untersucht worden. Und Quecksilbergas, welches schon bei niederen Temperaturen als aus Atomen bestehend angesehen wird, leitet schlechter als Luft.

Hr. Thomson wird durch seine Versuche zu der Ansicht geführt, dass die Leitung der Gase von einer electro-

lytischen Dissociation herrührt. Obgleich wir seine Prämissen zum grössten Theil nicht billigen können, so stimmen wir ihm gänzlich in diesem Schluss bei. Wie Hr. Thomson sagt, würde es „beim ersten Blick" natürlich erscheinen, dass die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten auf einem ähnlichen Umstand beruht. Es ist aber nach Hrn. Thomson nicht so, denn wenn es so wäre, müsste man vermuthen, dass Joddampf, welcher bei höheren Temperaturen sehr stark dissociirt ist, viel besser leiten würde als z. B. Jodkalium in Lösung. Nun gilt aber das Gegentheil, d. h. Jodkalium leitet viel besser, als es sollte, wenn man annimmt, dass die Jodatome, in welche Jod theilweise bei höherer Temperatur zerfällt, alle mit positiver oder negativer Electricität nach Faraday's Gesetz geladen seien. Dieser Schluss ist richtig. Wer kann aber beweisen, dass Joddampf in lauter Ionen zerfällt, er könnte ja in ungeladene Atome zerfallen, wie Hr. Thomson von Quecksilber anzunehmen geneigt ist? Nun haben wir oben aus den Daten für die Leitfähigkeit der Salzlösungen und für die Bewegungshindernisse der Molecüle in Gasen und Flüssigkeiten die Leitfähigkeit von Chlorcaesium berechnet und in sehr guter Uebereinstimmung mit der Erfahrung gefunden. Hr. Thomson's Einwand ist also vollkommen hinfällig und der wahrscheinlich richtige Schluss aus seinen Daten ist, dass Joddampf nur zu einem verschwindend kleinen Bruchtheile in geladene Ionen und hauptsächlich in ungeladene Atome zerfällt. Und vielleicht wird eine nähere Untersuchung zeigen, dass die kleine Leitfähigkeit, welche bei dem Joddampf beobachtet wurde, nicht von der Anwesenheit von Jod-Ionen, sondern von anderen Umständen herrührt.

Die Resultate der Arbeiten von Hrn. Thomson und E. Wiedemann und Ebert scheinen mir daher in keinem Punkte eine Aenderung meiner oben gezogenen Folgerungen veranlassen zu können.

Das Hauptresultat der obigen Untersuchung lässt sich folgendermaassen zusammenfassen: Die ungemein fruchtbare Hypothese von Van 't Hoff, dass die Materie in Form von Gas und in Form von verdünnter Lösung vollkommen analoge Eigenschaften besitzt, ist bisher überall in der eclatan-

testen Weise bestätigt worden, und mit Hülfe der Gasgesetze hat sie ein bisher ungeahntes Licht auf die Natur der Lösungen geworfen. In der vorliegenden Abhandlung habe ich den umgekehrten Weg benutzt, und mit Kenntniss der electrolytischen Eigenschaften der verdünnten Lösungen dieselben Eigenschaften bei den Gasen, welche in dieser Beziehung relativ unbekannt sind, nachgewiesen. Es herrscht also auch auf diesem Gebiet vollkommene Analogie zwischen den beiden genannten Zuständen der Materie.

Upsala, im October 1890.

III. *Ueber eine Veränderung, welche die Oberflächen der Electroden durch die Polarisation erfahren und über die Occlusion der Gase;* von *K. R. Koch.*

1. Nachdem ich im Jahre 1879 beobachtet hatte [1]), dass die Reibung einer Platinkugel gegen eine Glasplatte, wenn erstere auf letzterer ruhend drehende Schwingungen in verdünnter Schwefelsäure ausführte, durch eine an der Kugel hervorgerufene Sauerstoffpolarisation vergrössert wurde, sind von den Herren Waitz [2]) und Krouchkoll [3]) diese Versuche wiederholt und meine Beobachtungen zum Theil bestätigt und erweitert worden; in einigen Punkten sind jedoch die beiden Beobachter zu abweichenden Resultaten gekommen. Ich habe deshalb geglaubt, die Versuche nochmals aufnehmen zu müssen, zumal durch eine kürzlich erschienene Arbeit des Hrn. Arons [4]) das von mir gefundene Resultat überhaupt in Frage gestellt wird. Denn nach Hrn. Arons wäre die von mir beobachtete Reibungszunahme bei der Sauerstoffpolarisation nur ein vorübergehender Zwischenzustand zwischen zwei Endzuständen, bei welchen, gleichgültig ob Sauerstoff- oder Wasserstoffpolarisation vorhanden, eine Abnahme der Reibung stattfindet. Hr. Arons folgert nämlich aus seinen Versuchen, dass die polarisirte Fläche von ihrer Unterlage bei jeweiligem Eintreten einer Sauerstoff- oder Wasserstoffpolarisation abgehoben wurde, woraus natürlich bei jeglicher Polarisation eine Abnahme der Reibung folgen müsste; er glaubt die von mir beobachtete Zunahme bei der Sauerstoffpolarisation nur dadurch erklären zu können, „dass die O-Entwickelung nicht lang genug fortgesetzt wurde, um die vorhergehende H-Polarisation zu überwinden."

1) K. R. Koch, Wied. Ann. **8.** p. 92. 1879.

2) Waitz, Wied. Ann. **20.** p. 285. 1883.

3) Krouchkoll, Compt. rend. **95.** p. 177. 1882. Ann. de chim. et de phys. **17.** p. 182. 1889.

4) Arons, Berl. Ber. **38.** p. 969. 1890.

2. Es mag hier zuerst eine Beschreibung des veränderten Apparates, mit welchem ich meine Versuche wiederholt habe, eine Stelle finden. Wie früher, so bestand auch jetzt der Apparat (Fig. 1) aus zwei Systemen, einem äusseren, der Hauptsache nach gebildet aus einem flachen Ringe[1]), der durch drei Stützen an einem Kupferdraht aufgehängt war, und dessen Trägheitsmoment, wenn derselbe in Schwingungen versetzt war, diese unterhielt und einem inneren Systeme, das im wesentlichen aus der reibenden Kugel und deren Belastungsgewichten bestand und das mit dem äusseren so verbunden war, dass es mit ihm gemeinsame Schwingungen ausführte, welche durch die stattfindende Reibung der Kugel gegen eine Glasfläche, auf der die Kugel frei ruhte, gedämpft wurden. Die Verbindung des inneren mit dem äusseren System, welche bei dem früheren Apparat durch Verbindungsbügel hergestellt war (vgl. die Beschreibung derselben in der Arbeit des Hrn. Warburg und v. Babo[2]) war hier so bewirkt, dass ein axialer Stift (G) des äusseren Systemes in einen gut cylindrisch abgedrehten Theil (E) endigte, über den gut passend sich die Büchse (F) des inneren Systemes leicht auf und nieder verschieben liess, ihre seitliche Drehung aber um den axialen Stift durch einen in einem verticalen Schlitze der Büchse sich bewegenden, genau passenden Stift (f) verhindert wurde. So war dies innere System in verticaler Richtung frei beweglich, in horizontaler aber bildete es mit dem äusseren einen starren Körper. Die Belastungsgewichte (P) griffen auch wieder wie bei dem früheren Apparate vermittelst Bügel (b) und Kreuzschneiden am inneren Systeme an und pressten die reibende Kugel gegen ihre Unterlage, eine sorgfältig geschliffene concave Glasfläche (H). Nothwendige Bedingung ist natürlich, dass das innere System gegen das äussere centrirt ist, d. h. dass der Punkt, mit dem die reibende Kugel auf der tiefsten Stelle der Glasfläche ruhte, genau in die Drehungsaxe des Apparates, also in die verlängerte Axe des

1) Das Trägheitsmoment desselben konnte durch Auflage weiterer passender Ringe beliebig verändert werden.

2) Warburg u. v. Babo, Wied. Ann. 2. p. 406. 1877.

Aufhängedrahtes fällt. Dieses Centriren konnte bei dem mir seiner Zeit von den Herren Warburg und v. Babo überlassenen Apparate infolge der von mir für meine Versuche an demselben angebrachten Abänderungen nur sehr unvollkommen ausgeführt werden, und ich finde hierin hauptsächlich den Grund, dass ich so schwankende Werthe bei meinen ersten Versuchen erhielt, deren Inconstanz mir sogar einen Theil der Erscheinung, nämlich die im Gegensatze zur Aenderung bei der O-Polarisation nur geringe Abnahme der Reibung mit der H-Polarisation verdeckt hat. Ich habe deshalb diesmal dem Apparat eine solche Form gegeben, dass die Centrirung, einmal ausgeführt, auch bei Auswechselung der reibenden Kugel erhalten blieb. Dies wurde dadurch bewirkt, dass (*D*), (*F*), das für *K* bestimmte Gewinde und damit *K* selbst auf der Drehbank auf das genaueste centrirt wurden. Nachdem dann der Apparat am Drahte *C* aufgehängt und in Schwingungen versetzt war, wurde die letzte Correction der Centrirung so ausgeführt, dass die Stellung des axialen Theiles mit den Schrauben (α) so lange verändert wurde, bis das Bild der Kugel von unten vermittelst eines Reflexionsprismas im Mikroskop betrachtet, bei den Schwingungen ruhend erschien; da das Ganze schon vorher auf der Drehbank centrirt war, so war diese Correction nur minimal. Wie schon oben erwähnt, muss die Kugel im tiefsten Punkte der concaven Glasfläche ruhen, weil sonst ein Hin- und Herrutschen derselben auf der Glasfläche eintritt, wodurch die Werthe unzuverlässig und schwankend werden; diese Lage konnte der concaven Glasfläche dadurch gegeben werden, dass der dieselbe tragende Stab in einer Hülse durch sechs Schrauben (ähnlich wie in einem Klemmfutter einer Dreh-

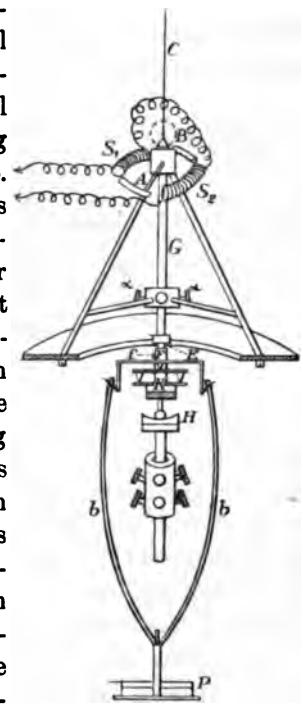


Fig. 1.

bank) verstellt werden konnte. Eine weitere Verbesserung dieses neuen Apparates bestand darin, dass die Ablenkung desselben aus seiner Ruhelage nicht mehr vermittelst eines mit dem System fest verbundenen Magneten bewirkt wurde — hierbei wird leicht ein einseitiger Zug ausgeübt, der die Centrirung des Systemes gegen die concave Glasfläche ändern kann — sondern durch folgende Vorrichtung. An Stelle des Magneten waren an einem Querarm (AB), Fig. 2, zwei gebogene Eisenstäbchen AC und BD befestigt, deren Krümmung so beschaffen war, dass sie Theile eines Kreises bildeten, dessen Mittelpunkt in der Drehungsaxe des Systems lag. Die Enden dieser Stäbchen befanden sich gegenüber den Oeffnungen zweier gebogener Drahtspulen $S_1 S_2$, deren Axe eine Fortsetzung der Kreisbogen AC und BD war. Durch die Windungen dieser Spulen konnte ein Strom von passender Dauer und Stärke geschickt werden; hierdurch wurden die Eisenstäbchen in die Spulen hineingezogen und eine passende Ablenkung des Apparates hervorgerufen. Wurde der Strom dann wieder unterbrochen, so vollführte das System sich selbst überlassen die beabsichtigten Schwingungen um seine Gleichgewichtslage. Auf die concave Glasplatte wurden alsdann einige Tropfen des zu benutzenden Electrolyten (gewöhnlich verdünnte Schwefelsäure) gebracht; in die Flüssigkeit tauchte ausserdem noch ein Platinring, der die Kugel concentrisch umgab. Durch geeignete Vorrichtungen konnten dann Kugel und Ring beliebig positiv oder negativ durch eine Batterie von einem oder mehreren Elementen polarisirt werden.

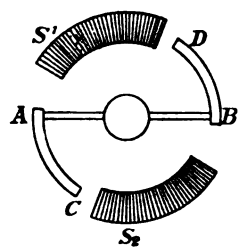


Fig. 2.

3. Man kann mit diesem Apparate offenbar auf zwei Arten die Reibung der Kugel gegen ihre Unterlage untersuchen, entweder, wie es bisher von mir geschehen ist, durch Beobachtung der Dämpfung, welche die Schwingungen erfahren, oder dadurch, dass man die Grösse der ersten Amplitude bestimmt, um die das System bei Anwendung einer Kraft von bestimmter und gemessener Intensität aus seiner Gleichgewichtslage gedreht wird. Die letztere Methode stimmt

in ihrem Princip mit der von Hrn. Waitz angewandten überein. Durch Einschaltung eines Galvanometers, dessen Empfindlichkeit passend regulirt war, in den Strom, der die Spulen S_1 und S_2 erregte, konnte vermittelst eines automatisch wirkenden Stromschlüssels, durch den der Strom nach Belieben längere oder kürzere Zeit geschlossen wurde, ein Stromstoss von gemessener Grösse und damit eine bestimmte Kraft auf den Hebelarm AB ausgeübt werden; die dadurch hervorgerufene grössere oder geringere Ablenkung aus der Gleichgewichtslage gibt ein Maass für die Grösse der stattfindenden Reibung. Während offenbar die erstere Methode bei unveränderlicher Reibung (während des Versuches) die empfindlichere ist, könnte man doch geneigt sein, der letzteren Methode den Vorzug zu geben, weil es möglich wäre, dass durch die Bewegung der Kugel und hierdurch hervorgerufene Erschütterung der Electrode der Polarisationszustand an derselben und damit auch die Grösse der Reibung geändert würde. Der hierdurch etwa bedingte Fehler wäre bei der ersteren Methode wohl grösser als bei der letzteren. Die Versuche selbst bestätigen jedoch diese Annahme nicht; es ist vielmehr die Methode, die Reibungsänderung aus der Dämpfung der Schwingungen des Systems zu ermitteln, jener anderen bedeutend überlegen.

4. Mit dem so verbesserten Apparate konnte nun leicht nachgewiesen werden, dass nicht nur bei der O-Polarisation eine Zunahme der Reibung eintrat, sondern auch bei der H-Polarisation, wie von den Herren Waitz und Krouchkoll behauptet ist, eine Abnahme, die allerdings bei meiner Versuchsanordnung immer weit, ihrer Grösse nach, hinter der Reibungsänderung bei der O-Polarisation zurückblieb. Mit meinem früheren Apparate konnte ich bei Kugeln aus 18karätigem Gold keine Reibungsänderung sicher nachweisen; die Wiederholung dieses Versuches mit dem verbesserten Apparate gestattete, auch diese zu constatiren. Folgende Tabellen erläutern dieses. Die Zahlen entsprechen der mittleren Abnahme der Schwingungsamplituden und sind berechnet nach der in der Arbeit der Herren Warburg und v. Babo abgeleiteten Formel.

A. Platin in verdünnter Schwefelsäure.

I. Reihe.		II. Reihe.	
Unpolarisirt . . .	7,87	Unpolarisirt . . .	5,70
H-Polarisation . .	6,06	H-Polarisation . .	5,13
Unpolarisirt . . .	7,82	O-Polarisation . .	13,33
H-Polarisation . .	6,15	Unpolarisirt . . .	7,40
		H-Polarisation .	4,76
		Unpolarisirt . . .	7,40

B. Gold (18karätig) in verdünnter Schwefelsäure.

I. Reihe.		II. Reihe.		III. Reihe.	
Unpolarisirt . .	9,57	Unpolarisirt . .	7,32	Unpolarisirt . .	7,5
O-Polarisation .	20,60	O-Polarisation .	24,32	O-Polarisation .	11,8
Unpolarisirt . .	9,97	Unpolarisirt . .	10,05	Unpolarisirt . .	8,0
H-Polarisation .	7,78	H-Polarisation .	8,87	H-Polarisation .	6,1

Natürlich sind die einzelnen Reihen, weil der Apparat inzwischen auseinander genommen war, nicht miteinander vergleichbar.

Wie die gegebenen Zahlen zeigen, ist die Aenderung der Reibung bei der H-Polarisation bedeutend geringer, als bei der O-Polarisation, ja dieselbe kann sogar noch viel kleiner werden als im vorigen Fall, wie folgende Versuche lehren.

Platin in verdünnter Schwefelsäure.

1)			2)		
Unpolarisirt . . .	5,13		Unpolarisirt . . .	7,51	
H-Polarisation . .	5,00		H-Polarisation . .	7,14	

Es ist mir nicht gelungen, zu einer einwurfsfreien Erklärung für diese nur geringe Aenderung der Reibung durch die H-Polarisation bei der von mir angenommenen Versuchsanordnung zu kommen. Von Hrn. Krouchkoll ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die Belastung der reibenden Kugel pro Flächeneinheit bei meinen Versuchen zu gering gewesen sei, und dass hierdurch sich mir ein Theil der Erscheinung verdeckt habe; diese Erklärung kann ich in dieser Fassung nicht für zutreffend halten, da die bei meinen Versuchen angewandten Belastungen jedenfalls grösser waren als die von Hrn. Krouchkoll und Waitz angewandten. Das gesammte Belastungsgewicht mit dem die Kugel auf ihrer Unterlage ruhte, schwankte zwischen 100 g und 150 g, es ist mithin die Belastung pro Flächeneinheit eine verhältnissmässig grosse, da die Kugel mit der Glasfläche nur in einer kleinen Fläche, entsprechend der elastischen Zusammendrückung der Kugel, in Berührung sein kann. Anderer-

seits besteht zwischen dem Trägheitsmoment des Systemes, der Torsionskraft des Drahtes und der von dem Belastungsgewicht des inneren Systemes abhängigen Reibungsdämpfung ein bestimmtes günstigstes Verhältniss, bei dem die Aenderung der Reibung mit der Polarisation ihren grössten Werth annimmt. Bei ungünstiger Wahl dieses Verhältnisses kann die Erscheinung ganz ausbleiben; möglichenfalls ist bei meinen früheren Versuchen mit der Goldelectrode dieses Verhältniss nicht günstig gewählt gewesen.

Einen weiteren Differenzpunkt zwischen den Resultaten des Hrn. Waitz und den meinigen bildet seine Behauptung, dass bei so starken electromotorischen Kräften, bei denen eine sichtbare Gasentwickelung stattfindet, immer eine Verminderung der Reibung eintrete, gleichviel ob O-Polarisation oder H-Polarisation an der reibenden Fläche vorhanden wäre, „da dann die starke Adhäsion, welche eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen zwei festen Körpern bewirkt, theilweise aufgehoben wird“ (sobald Gase an der Metallfläche auftreten). Schon in meiner ersten Mittheilung habe ich darauf bezügliche Versuche mitgetheilt[1]), die zeigen, dass auch bei stärkeren electromotorischen Kräften, bei denen es zu einer wirklichen Gasentwickelung kommt, die Erscheinung auftritt, dass es mithin nicht die sichtbar ausgeschiedenen Gase sein können, welche die Reibungsänderung hervorrufen. Eine Wiederholung der Versuche führte zu demselben Resultate.

Platin in verdünnter Schwefelsäure:

unpolarisirt	15,22
O-Polarisation durch zwei Elemente .	40,00
„ „ „ vier „ . .	41,41
unpolarisirt	17,91
O-Polarisation durch ein Element . .	41,40

Aehnliche Verhältnisse ergaben sich bei der H-Polarisation. Die Gasentwickelung war hierbei zum Theil stürmisch.

5. Alle diese Resultate würden nun nach Hrn. Arons in anderer Weise zu erklären sein, wenn die von ihm beobachtete Erscheinung zur Erklärung der Aenderungen der Reibung benutzt werden dürfte. Der von ihm angestellte Ver-

1) Auch Hr. Arons scheint diese Versuche übersehen zu haben, denn er sagt, ich hätte nur „mit Kräften gearbeitet, die zur Wasserzersetzung nicht ausreichten“. l. c. p. 969.

such ist folgender: Auf einem auf Glas hergestellten Platinspiegel, der beliebig mit dem positiven oder negativen Pole eines Elementes verbunden werden konnte, ruhte eine Glaslinse; zwischen beiden werden bei passender Beleuchtung mit Natriumlicht Newton'sche Ringe beobachtet werden können. Beides steht in einer Schale, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist; in dieselbe taucht dann noch ein Platinblech als zweite Electrode. Hr. Arons hat nun den Spiegel bald zur Kathode, bald zur Anode gemacht, und beim jedesmaligen Schluss des Elementes ein Wandern der Interferenzringe beobachtet, und zwar entsprach die Richtung des Wanderns immer einer Vergrösserung des Abstandes zwischen Spiegel und Linse, unabhängig davon, ob am Spiegel eine positive oder negative Polarisation hervorgerufen war. Wechselte er mit Hülfe eines eingeschalteten Commutators den Sinn der Polarisation, so fand zuerst ein Wandern der Streifen in entgegengesetzter Richtung statt, das aber, sobald die frühere Polarisation durch die neue beseitigt war, wieder in ein Wandern im Sinne einer Hebung der Linse überging. Hiernach sollte sowohl die Wasserstoff- wie die Sauerstoffpolarisation eine Verminderung der Reibung hervorrufen. Hr. Arons sagt über die von mir im Gegensatze hierzu beobachtete Zunahme der Reibung bei der O-Polarisation: „Wenn die früheren Beobachter bei der O-Polarisation theilweise eine Zunahme der Reibung fanden, so kann ich mir das nur so erklären, dass die O-Entwickelung nicht lange genug fortgesetzt wurde, um die vorhergehende H-Polarisation zu überwinden.“ Dies wird einmal dadurch widerlegt, dass auch frisch ausgeglühte Platinelectroden, die noch niemals polarisirt waren, die grosse Zunahme der Reibung bei der Sauerstoffpolarisation sofort zeigen, ausserdem bleibt die grössere Reibung bei der Sauerstoffpolarisation selbst nach 24stündiger Dauer bestehen, ohne eine merkliche Abnahme zu zeigen.

1) Unpolarisirt . . .	18,3		
O-Polarisation . .	28,8	nach 24^h Dauer	28,9
2) Unpolarisirt . . .	17,91		
O-Polarisation . .	41,40	nach 15^h Dauer	40,00
H-Polarisation . .	15,30		

Wäre ferner die Erklärung des Hrn. Arons richtig, so

müsste bei jedesmaligem Stromwechsel — also beim Uebergang von der Sauerstoff- zur Wasserstoffpolarisation — anfänglich eine Vermehrung der Reibung eintreten; hiervon zeigen jedoch die Versuche auch niemals eine Andeutung. Es wird hiernach wohl die Behauptung gerechtfertigt erscheinen, dass die interessanten Beobachtungen des Hrn. Arons mit der Reibungsänderung bei der Polarisation nichts zu thun haben.

6. Die Ursache dieser Aenderung der Reibung habe ich in der Anwesenheit des an der Electrode verdichteten und wahrscheinlich dort occludirten Gases gesucht und diese Erklärung dadurch als richtig zu erweisen getrachtet, dass ich der Flüssigkeit einen Stoff zusetzte, der die Eigenthümlichkeit besass, das durch die Polarisation etwa ausgeschiedene Gas sofort zu entfernen. In der That zeigte sich bei der Sauerstoffpolarisation keine Zunahme der Reibung, wenn dem angesäuerten Wasser Pyrogallussäure zugesetzt wurde, resp. die bei einem Versuche beobachtete Zunahme verschwand sofort wieder, wenn jener Zusatz gemacht wurde. Hiernach würde die Reibungsänderung verursacht werden durch eine Aenderung der Oberfläche der Electrode selbst. Es wäre nun aber auch möglich, dass die Erscheinung durch eine Veränderung hervorgerufen würde, welche die zwischen der Electrode und dem Glase befindliche Flüssigkeitsschicht erlitte. Nach Hrn. Warburg[1]) geht von einer Metallelectrode in einem luft-, resp. sauerstoffhaltigen Electrolyten etwas in Lösung über; die Electrode ist daher von einer schwachen Salzlösung des eigenen Metalles umhüllt; von diesem Metallsalz ist etwas an der Metalloberfläche verdichtet. Bei der Polarisation wird nun die Dichtigkeit des condensirten Metallsalzes verändert und zwar wird sie an der Anode vergrössert, an der Kathode verkleinert, und es wäre nun denkbar, dass mit diesen Vorgängen die Aenderung der Reibung bei der Polarisation zusammenhinge. Nach einigen unter diesen Gesichtspunkten angestellten Versuchen scheint dies jedoch nicht der Fall zu sein.

7. Wäre nämlich diese Erklärung richtig, so würde bei solchen Combinationen, bei deren Electrolyse keine Gase

1) Warburg, Wied. Ann. 38. p. 321. 1889.

auftreten, vorausgesetzt, dass die Electroden nicht geändert werden, eine entsprechende Aenderung der Reibung beobachtet werden müssen. Wenn man also ein Metall in einer Lösung seines Salzes hat, z. B. Zn in $ZnSO_4$, so wird — wenn die Lösung so concentrirt ist, dass secundäre Processe ausgeschlossen sind — an der Anode durch die fortwährende Auflösung des Metalls die Lösung concentrirter sein wie an der Kathode, dementsprechend sollte denn auch unter Voraussetzung der Richtigkeit der Erklärung an der Anode eine Zunahme der Reibung, an der Kathode eine Abnahme erfolgen. Die angestellten Versuche ergaben kein bestimmtes Resultat; während bei Verbindungen, wie Zn in $ZnSO_4$, Cu in $CuSO_4$ etc. bei + Polarisation in der Regel eine Reibungszunahme zu beobachten war, trat bei — Polarisation keine Abnahme der Reibung ein, sogar nahm die Reibung manchmal zu. Bei manchen Versuchsreihen wurde überhaupt ein starkes Wachsen der Reibung mit der Zeit beobachtet, gleichgültig ob eine Polarisation vorhanden war oder nicht. Hatte jedoch bei der + Polarisation eine Zunahme der Reibung stattgefunden, so wurde dieselbe durch eine hervorgerufene — Polarisation nur wenig verkleinert; was wohl gegen die Annahme spricht, dass eine Concentrationsänderung in der Nähe der Electrode die Ursache der Reibungsänderung ist. Bei Pt-Electroden trat in concentrirter wie verdünnter $PtCl_4$-Lösung bei + Polarisation eine starke Zunahme, bei — Polarisation eine Abnahme der Reibung ein.

Man könnte auch noch in anderer Weise verfahren, um diese Frage zu lösen. Hat man als reibende Kugel reines Zink in verdünnter Schwefelsäure und stellt dem Zink Platin in der Flüssigkeit gegenüber, so bilden Zink—Flüssigkeit —Platin ein galvanisches Element. Es wird nun allerdings in unmittelbarer Nähe des Zinks immer etwas Zink in Lösung sich befinden, diese Menge wird aber vermehrt werden, wenn das Element in sich geschlossen wird. Durch Schliessen des Elements würde also um das Zink herum die Flüssigkeit concentrirter werden, mithin müsste die Reibung, wenn abhängig von einer Concentrationsänderung, bei geschlossenem Zustande grösser sein als wie bei offenem. Bestimmte man die Reibung bei offenem und geschlossenem Element, so erhielt man:

offen:	10,35	und	11,00	aus zwei	Versuchsreihen,
geschlossen:	10,42	10,48	10,52	„ drei	„
offen:	10,52.				

Aehnliche Versuche wurden noch mit anderen Metallen (Platin gegenüber) angestellt, jedoch gleichfalls mit negativem Erfolg.

Auf Veranlassung des Hrn. Warburg habe ich unter diesem Gesichtspunkte auch noch den folgenden Versuch gemacht. Platin in Kochsalzlösung zeigt, wenn polarisirt, die besprochene Reibungsänderung, d. h. als Anode eine Zunahme als Kathode eine Abnahme derselben. Man bestimmt nun zuerst die Grösse der Reibung, indem man die Platinkugel und den Platinring miteinander metallisch verbindet; dann setzt man, ohne eine Polarisation hervorzurufen, $PtCl_4$-Lösung hinzu, es müsste hierdurch die Reibung grösser werden, wenn anders diese Zunahme durch eine Concentrationszunahme in der unmittelbaren Nähe der Platinkugel verursacht würde. Die angestellten Versuche ergaben eine solche Zunahme nicht.

Diese Versuche scheinen mir zu beweisen, dass jene oben aufgestellte zweite Hypothese, nach der eine Concentrationsänderung der zwischen den reibenden Flächen befindlichen Flüssigkeit die Ursache für die Aenderung der Reibung wäre, nicht zulässig ist. Man muss mithin annehmen, dass die verschiedenen Werthe für die Reibung in einer Oberflächenänderung der Electroden ihren Grund haben. Da man ferner wohl nicht annehmen kann, dass sich die ausgeschiedenen Gase in einer besonderen Schicht zwischen der Electrode und der Flüssigkeit befinden, so kann man sich vorstellen, dass die Gase in den oberflächlichen Schichten des betreffenden Metalles occludirt vorhanden sind und mit ihm eine Art Verbindung einem Amalgam etwa ähnlich bilden. Es würde dann durch die Polarisation die Beschaffenheit der Electrode selbst, wenigstens in ihren oberflächlichen Schichten, geändert und hierdurch würde eine Aenderung der Reibung gegen die Glasfläche begreiflich erscheinen.

8. Unter dieser Annahme schien es mir von Interesse zu sein, auch das Verhalten anderer ausgeschiedener Gase zu untersuchen. So wurde zuerst Platin in concentrirter Salzsäure untersucht; bei der Electrolyse findet bekanntlich,

wenn nicht die Säure stark verdünnt ist, eine Zerlegung in Wasserstoff und Chlor statt. Die Versuche ergaben:

Platin in concentrirter Salzsäure.

I. Reihe.		II. Reihe.[1])	
Unpolarisirt	5,8	Unpolarisirt	6,6
Cl-Polarisation . . .	22,1	H-Polarisation . . .	5,5
H-Polarisation . . .	6,0	Cl-Polarisation . . .	24,9
Unpolarisirt	15,7	H-Polarisation . . .	4,4
H-Polarisation . . .	5,6	Unpolarisirt	19,0

Es bewirkt hiernach die Cl-Polarisation gerade so wie die O-Polarisation eine Zunahme der Reibung, die H-Polarisation wie auch sonst eine Abnahme. Die H-Polarisation ist ferner jedoch, wie aus den obigen Zahlen hervorgeht, nicht im Stande die Cl-Polarisation sofort ganz aufzuheben, sondern der durch die Cl-Polarisation hervorgerufene Zustand des Platins sucht sich nach Aufhören der H-Polarisation wieder herzustellen; ein Beweis dafür, dass das Chlor in das Innere der Electrode eingedrungen, mithin occludirt ist; erst durch Ausglühen wird der Einfluss der Cl-Polarisation beseitigt. Es findet also entgegen den sonstigen Annahmen auch eine Occlusion des Chlors im Platin statt.

Ist dem Wasser Ammoniak zugesetzt, so bildet sich bekanntlich „an der positiven Electrode Stickstoff, indem das Ammoniak durch den daselbst ausgeschiedenen Sauerstoff oxydirt wird".[2]) Die Versuche ergaben:

I. Reihe:

Unpolarisirt	N-Polarisation	H-Polarisation
10,9	(1 oder 2 Elem.)	28,3 (durch 1 Element)
	43,0	28,9 (durch 2 Elemente)

II. Reihe:

Unpolarisirt	N-Polarisation
37,3	46,3

III. Reihe: (die Platinkugel frisch ausgeglüht)

Unpolarisirt	H-Polarisation
9,6	9,3

IV. Reihe:

Unpolarisirt	H-Polarisation
29,75	22,7

V. Reihe:

Unpolarisirt	H-Polarisation	N-Polarisation	Unpolarisirt	H-Polar.
14,18	12,00	52,6	51,7	41,25
			nach 15[h]	H-Pol. 33,0

1) Um die Reste der Cl-Polarisation zu vernichten, war die Pt-Kugel frisch ausgeglüht.

2) G. Wiedemann, Galvanismus 3. Aufl. 2. Nr. 633. p. 559.

VI. Reihe:

Unpolarisirt	N-Polarisation	H-Polarisation		N-Polar.
9,95	39.05	40,2	durch 1 Element	52,5
		39,4		
		34,3	durch 2 Elemente.	

Bei der Polarisation von Platin in Ammoniak tritt also die sonderbare Erscheinung auf, dass durch Umschaltung der polarisirenden Elemente die Reibungszunahme der vorausgegangenen N-Polarisation nur in sehr geringem Maasse rückgängig durch die H-Polarisation gemacht werden kann; um dies zu bewirken, muss die Electrode ausgeglüht werden. Es beweist dies wohl, dass hierbei nicht etwa der primär entwickelte Sauerstoff die Reibungszunahme veranlasst haben kann, sondern dass es in der That der Stickstoff sein muss, der dies bewirkt, da die sonstigen Versuche dargethan haben, dass die durch die O-Polarisation hervorgerufene Zunahme der Reibung durch eine nachfolgende H-Polarisation sofort aufgehoben wird. Dieser occludirte Stickstoff verbindet sich dann entsprechend der geringen Abnahme der Reibung nur langsam mit dem Wasserstoff oder man müsste annehmen, wenn diese Verbindung doch sogleich stattfinde, dass dann das so gebildete Ammoniakgas die Rolle des occludirten Gases übernähme. Dies möchte durch einen Versuch mit Eisenelectroden in Ammoniak noch wahrscheinlicher werden, indem hierbei die Reibungszunahme bei der N-Polarisation durch die darauf folgende H-Polarisation noch vergrössert wird, wie beistehende Zahlen dies zeigen.

Eisenelectrode in Ammoniak.

Unpolarisirt	25,1	
N-Polarisation	30,0	(2 Elemente)
H-Polarisation	48,8	

Diese im letzten Abschnitte beschriebenen Versuche ergeben — wenn anders die gemachten Voraussetzungen richtig sind — dass wahrscheinlich nicht nur Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd occlusionsfähig sind, sondern auch Chlor, Stickstoff und vielleicht auch Ammoniak diese Eigenschaft besitzen.

Aachen, im October 1890.

IV. *Die Inductionswage in Verbindung mit Disjunctor und Galvanometer;* *von J. Bergmann.*

(Im Auszuge mitgetheilt aus dem Jahresbericht der Schlesischen Gesellsch. für vaterl. Cultur, Bd. 68 p. 24 der naturwissenschaftl. Section).

Bei den Untersuchungen, welche in neuerer Zeit mit Hülfe der Inductionswage ausgeführt worden sind, hat als Messinstrument das Electrodynamometer Verwendung gefunden. Man kann dasselbe ersetzen durch das Galvanometer, wenn man einen für diesen Zweck geeigneten Disjunctor zur Verfügung hat. Ein Hülfsinductorium ist dann nicht mehr erforderlich, sodass die Versuchsanordnung sich einfacher gestaltet; ausserdem aber hat man den grossen Vortheil, dass ihre Empfindlichkeit in ganz erheblichem Maasse gesteigert wird.

In der Wiener medicinischen Presse veröffentlichte nun vor kurzem R. Lewandowski[1]) eine Reihe von Abhandlungen über „die einfachste Methode zur Erzielung gleichgerichteter, galvanometrisch messbarer Inductionsströme". Ein dort angegebenes, im Princip auch von H. von Helmholtz angewandtes Mittel habe ich mit dem akustischen Stromunterbrecher nach Bernstein zu einem Disjunctor zu vereinigen gesucht und diesen mit der Inductionswage in Verbindung gebracht. Eine Ankündigung des Disjunctors erfolgte schon in diesen Annalen.[2]) Nunmehr liegen mit Hülfe desselben angestellte Beobachtungen vor, und es sei gestattet, über sie an dieser Stelle zu berichten.

1. Die Inductionswage setzte sich zusammen aus zwei Inductorien, dem Disjunctor, der Kette für die Stromquelle im primären und dem Galvanometer als Messinstrument im secundären Kreise.

1) R. Lewandowski, Wiener med. Presse, Jahrg. 1888. Nr. 9 u. ff. Ferner Beibl. 12. p. 603. 1888.

2) J. Bergmann, Wied. Ann. 36. p. 784. 1889.

Die Inductorien waren an Form und Grösse einander gleich. Die Rollen eines jeden standen einander coaxial gegenüber und waren auf Schlitten mit guter Führung befestigt. Bei einem Inductorium, es sei mit *I* bezeichnet, konnte die Entfernung der Rollen mit einer Führungsschraube geändert werden, bei dem anderen Inductorium *II* waren die Schlitten direct verschiebbar. Die primären Rollen hatten je 469 Windungen von 1 mm starkem, die secundären 3054 und 3057 Windungen von 0,31 mm starkem Kupferdraht.

Der Disjunctor ist zunächst ein gewöhnlicher selbstthätiger Stromunterbrecher mit Platinquecksilbercontact und wird durch ein besonderes Element in Gang gesetzt. Seine Einrichtung ist in Fig. 1 gezeichnet. Auf ein Brett *A* ist

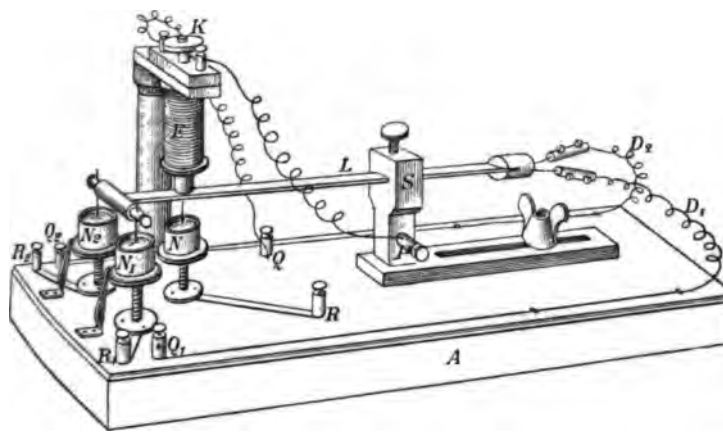


Fig. 1.

eine metallene Säule *S* aufgeschraubt, welche eine electromagnetisch in Schwingungen zu versetzende Stahllamelle *L* trägt. Ueber *L* befindet sich der Electromagnet *E*, darunter ein eisernes Quecksilbernäpfchen *N* auf einer Stellschraube, sodass es gehoben und gesenkt werden kann. Ein in *L* befestigter Platinstift vermittelt durch Eintauchen in Quecksilber den Stromschluss. Der Eisenkern des Electromagnets kann durch Drehen an dem Schraubenkopf *K* gleichfalls gehoben oder gesenkt und dadurch in die passende Entfernung von der Lamelle gebracht werden. Zur Aende-

rung der Schwingungszahl lässt sich die Lamelle länger oder kürzer einstellen.

Wenn der Unterbrecher in Thätigkeit ist, so geht der treibende Strom von R durch N in L und die Säule S, von da über P durch den Electromagnet E nach Q.

Zu einem Disjunctor wird er dadurch, dass die Lamelle ausser dem beschriebenen activen noch zwei weitere, gewissermaassen passive Contacte schliesst und unterbricht, von denen sich jeder für sich in einen Stromkreis einschalten lässt. Die Quecksilbernäpfchen für diese passiven Contacte sind N_1 und N_2; sie sind gleichfalls auf Stellschrauben angebracht, damit man ihre Höhen ändern kann. Die zugehörigen Platinstifte sind lanzettförmig zugespitzt und für die Zwecke des Reinigens ebenso wie die Quecksilbernäpfchen abnehmbar.

Die Leitung für einen Strom, welcher den einen Contact durchläuft, geht über R_1 N_1 Quecksilber und Platinstift, von da durch einen seitlich an L isolirt befestigten Draht, der in D_1 zum Vorschein kommt und nach Q_1. R_1 und Q_1 bilden also die Zuleitungen zu diesem Contact.

Für einen Strom, welcher den anderen Contact durchlaufen soll, ist der Weg in ähnlicher Weise: R_2, N_2, Quecksilber und Platinstift, sodann ein an der anderen Seite von L isolirt befestigter Draht, der sich in D_2 zeigt und nach Q_2 führt, sodass R_2 und Q_2 zu dem zweiten passiven Contact die Zuleitungen bilden. Ein Kork an der Stelle, an welcher die Drähte die Lamelle verlassen, schützt sie vor dem Abbrechen.

Wenn Beobachtungen gemacht wurden, so war der Disjunctor auf einem Bleiblock befestigt und auf sicherer Grundlage aufgestellt. Ferner wurde der Funken des activen, wie auch desjenigen passiven Contactes, durch welchen der inducirende Strom ging, durch eine vorgelegte Zweigleitung von geeignetem Widerstande abgeschwächt. Trug man dann noch Sorge für reine Platinstifte, reines Quecksilber und reine Näpfchen, so arbeitete der Disjunctor zu jeder Zeit und völlig gleichmässig, so lange das treibende Element Strom gab und die Contacttheile rein waren.

Den inducirenden Strom lieferten in der Regel drei

Accumulatoren. Alle Beobachtungen wurden ausgeführt mit Schliessungsströmen nach der durch Fig. 2 veranschaulichten Versuchsanordnung.

Im primären Kreise geht der Strom von der Kette *K* durch einen der passiven Contacte U_1 des Disjunctors, danach durch die primären Rollen der Inductorien *I* und *II* und zur Kette zurück. In den secundären Kreis sind eingeschaltet: die secundären Rollen der Inductorien, der andere der passiven Contacte U_2 und das Galvanometer, vor welchem sich noch der Commutator *C* befindet. Das Galvanometer war ein Siemens'sches mit 1500 Windungen und starker Kupferdämpfung.

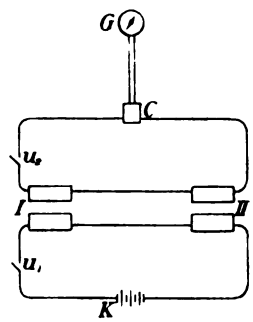


Fig. 2.

Um nach Herstellung der Verbindungen die Inductionswage für die Versuche einzurichten, wurden die Rollen von Inductorium *II* in einer gewünschten Entfernung befestigt, darauf der Disjunctor in Thätigkeit gesetzt und ermittelt, ob in den secundären Rollen die Induction in entgegengesetztem Sinne erfolgte.

Für diesen Versuch ist das von Hughes eingeführte Telephon als Prüfungsmittel recht empfehlenswerth. Es wurde an Stelle des Galvanometers eingeschaltet und die Entfernung der Rollen von Inductorium *I* vermittelst der Führungsschraube variirt. Waren die Verbindungen derartig getroffen, dass die inducirten Ströme entgegengesetzt gerichtet waren, so fand sich alsbald die Stellung heraus, für welche die Telephontöne ein Minimum zeigten. Trat das Minimum nicht hervor, so genügte es, die Zuleitungen zu einer beliebigen der vier Rollen zu vertauschen. Hiernach wurde wieder das Galvanometer angewendet und die letzte Correction vorgenommen während der Beobachtung mit Scala und Fernrohr.

Mit Hülfe des Galvanometers liess sich ausserordentlich viel sicherer und sorgfältiger feststellen, als mit dem Electrodynamometer, ob in dem secundären Kreise Stromgleichgewicht vorhanden war oder nicht.

Im allgemeinen konnten nach diesen Vorbereitungen, die

sich aber auch ohne Zuhülfenahme des Telephons treffen liessen, die Störungen des Stromgleichgewichts durch inductionsfähige Körper, welche zwischen die Rollen eines Inductoriums gehalten wurden, schon am Galvanometer beobachtet werden. Wegen des zeitlichen Verlaufs der Inductionsströme waren die Ablenkungen unter sonst gleichen Umständen aber sehr verschieden gross, je nach dem Zeitintervall, welches zwischen der Herstellung von Contact U_1 und U_2 in Fig. 2 bei jeder Schwingung der Lamelle verging. Das Intervall hängt unter anderem ab von der relativen Stellung beider Quecksilberoberflächen in den Näpfchen zu den Platinspitzen und kann leicht geändert werden, indem man bei unveränderter Stellung von N_2 das andere Näpfchen N_1 hebt oder senkt. Auf diese Weise kann man, auch während der Disjunctor in Thätigkeit ist, die Aenderung ohne Mühe bewirken.

Um eine Uebersicht zu gewinnen, wurden die Schraubenköpfe, welche N_1 und N_2 in Fig. 1 tragen, mit Kreistheilungen versehen, die Stellung der Quecksilberoberfläche im primären Kreise unverändert gelassen, dagegen diejenige im secundären Kreise um je zwei Zehntel der Theilung gehoben. Dann bewirkte eine dünne Kupferplatte (Dicke 0,2 mm), nach Herstellung des Stromgleichgewichtes in das Inductorium *I* eingeführt, im Galvanometer folgende (doppelte) Ablenkungen:

Tabelle I.

Stellung der Quecksilberoberfl.	Ablenkung	Stellung der Quecksilberoberfl.	Ablenkung
0	+107	12	+180
2	+113	14	+188
4	+119	16	+194
6	+143	18	+192
8	+160	20	+152
10	+171	22	− 17

Die Ablenkungen wachsen also allmählich bis zum Maximum +194 bei der Stellung 16, von 18 an nehmen sie schnell ab, um zwischen 20 und 22 negativ zu werden. Vor und bis zu 18 waren sie ausserdem durchaus constant, bei 20 zeigten sich Schwankungen um die abgelenkte Gleichgewichtslage

von 0,4 bis 1, nach 22 bis 3 Scalentheilen, im späteren Verlauf als die Platinspitze mehrere Millimeter tief in das Quecksilber eintauchte, nicht mehr feststellbare Unregelmässigkeiten. Hiernach war es leicht, nach vorgenommener Reinigung der Contacttheile, geänderter Aufstellung des Disjunctors und dergl. sich schnell über die für die passiven Contacte geeignete Stellung der Quecksilbernäpfchen zu orientiren.

2. Mit der Inductionswage in Verbindung mit Galvanometer und Disjunctor habe ich das electrische Leitungsvermögen bestimmt von Kupfer, Zink, Zinn und Blei, auch Messing, bezogen auf Quecksilber von der Temperatur 0° als Einheit. Die Messungen wurden ausgeführt an kreisförmigen Platten von 85 mm Durchmesser, die aus gewalzten Blechen von verschiedenen Dicken ausgeschnitten worden waren. Die Platten wurden conaxial zwischen die Rollen der Inductorien gestellt, während die inneren Flächen der letzteren 15 mm voneinander entfernt waren.

Die Untersuchungsmethode war das Compensationsverfahren und als compensirendes Material dienten kreisförmig ausgeschnittene Stanniolblätter von gleichfalls 85 mm Durchmesser. Es wurden deren 10, 10 andere, 20 und 50 aufeinander gelegt, in Papier gehüllt und zur Compensation der Störungen des Stromgleichgewichtes die so erhaltenen vier Combinationen so verwendet, wie die Stücke eines Gewichtssatzes bei einer gewöhnlichen Wage. Vor ihrem Gebrauch wurden sie geprüft; zu dem Zwecke wurde ein bezeichnetes Stück 10′ als Normalstück gewählt, ihm wegen der Blätterzahl der Werth 10 zuertheilt und damit die übrigen verglichen. Die Werthe für alle vier Combinationen waren dann:

Stück	(10′)	(10)	(20)	(50)
	= 10,0	9,9	19,7	49,7.

Weniger als 10 Blätter zusammen sind nicht zur Verwendung gekommen, da die unter 10 liegenden Werthe in einfacher Weise interpolirt werden konnten. Die Bruchtheile der Stanniolblätter sind aufzufassen als Bruchtheile ihrer Dicken.

Der Gang der electrischen Untersuchung einer jeden

Platte gestaltete sich bei Anwendung des Galvanometers als Messinstrument und dem Compensationsverfahren ebenso, wie mit Hülfe des Electrodynamometers. Während Stromgleichgewicht vorhanden war, wurde dieselbe conaxial zwischen die Rollen eines Inductoriums gestellt. Das hatte zur Folge, dass das Galvanometer einen entsprechenden Ausschlag anzeigte. Darauf wurden zwischen die Rollen des anderen Inductoriums gleichfalls in conaxialer Stellung so viel Stanniolblätter — später auch schon bestimmte Platten gebracht, bis dass die Ablenkung im Galvanometer nahezu auf Null zurückgeführt, also die Störung annähernd compensirt war, sodann wurde noch ein weiteres Stück (10) oder (20) als Uebergewicht für die Interpolation hinzugefügt. Nach Art der doppelten Wägung wurden endlich Blätter und Platte in den Inductorien miteinander vertauscht und die Beobachtungen noch einmal vorgenommen. Die so ermittelte Summe der nahezu compensirenden Blätter und der durch Interpolation gefundenen bildeten dann den „Inductionswerth" der Platte.

Für die Untersuchung des Quecksilbers wurden besonders hergestellte Gefässe aus Glas verwandt. Dieselben waren so beschaffen, dass die in sie eingegossenen Quecksilberquantitäten die Form kreisrunder Platten von 85 mm Durchmesser annahmen und nun ebenso vorgegangen werden konnte, wie in allen übrigen Fällen.

Im ganzen sind 17 Platten untersucht worden. Aus ihren Inductionswerthen kann man das electrische Leitungsvermögen herleiten auf Grund folgender Erwägung: Da die Platten gleiche Durchmesser haben und conaxial und symmetrisch zwischen den Rollen der Inductorien standen, so sind die Inductionswerthe innerhalb gewisser Grenzen dem Product aus der Dicke δ und der Leitungsfähigkeit λ proportional. Berechnet man sie daher für irgend ein δ, so erhält man relative Werthe für die Leitungsfähigkeit.

Die Dicken der Platten wurden ermittelt durch Wägung und zu dem Zwecke bestimmt: der Durchmesser (an drei Stellen) mit Hülfe eines Meyerstein'schen Comparators, das Gewicht und das specifische Gewicht. Aus diesen Daten kann man die Dicke berechnen.

Die Tabelle II enthält unter J die Inductionswerthe der Platten, unter δ die berechneten Dicken, unter J/δ die Inductionswerthe für 1 mm Dicke. Die Platten desselben Materials sind der Reihe nach mit *A B C D* bezeichnet, und es fand sich:

Tabelle II.

Platte	J	δ in mm	J/δ	Platte	J	δ in mm	J/δ
	Kupfer.				Blei.		
A	53,8	0,094	572,4	*A*	24,0	0,484	49,6
B	50,3	0,091	571,6	*B*	50,0	1,016	49,2
	Zink.			*C*	72,0	1,446	49,8
A	107,3	0,648	165,6		Messing.		
B	107,4	0,648	165,7	*A*	66,9	0,458	146,1
C	190,6	1,156	164,9	*B*	67,5	0,461	146,4
	Zinn.			*C*	140,0	1,011	139,5
A	39,9	0,513	77,8		Quecksilber.		
B	82,5	1,036	79,6	*A*	60,19	5,5	10,94
C	122,7	1,523	80,6	*B*	111,12	10,3	10,79
D	32,0	0,403	79,4				

Aus dieser Tabelle kann man ersehen, dass unter den Versuchsbedingungen die Inductionswerthe einzelner Platten desselben Materials den Dicken proportional sind, also die obige Annahme gerechtfertigt ist.

Für den allgemeineren Fall, dass gleichzeitig Platten von verschiedenen Dicken δ und verschiedenen Leitungsfähigkeiten λ compensirt werden, besteht die Proportionalität für die Summe der Producte $\delta\lambda$. In dieser Beziehung wurde bereits angedeutet, dass an Stelle der Stanniolblätter für den Zweck der Compensation beliebige Platten von bekanntem Inductionswerth angewendet werden können. Immerhin sei noch ein Versuch hierüber vollständig mitgetheilt, bei welchem die Platten Kupfer *A* und Zinn *A* zusammen bestimmt und dabei die Bleiplatte *A* zur Compensation zu Hülfe genommen wurde. Das Beobachtungsprotocoll gestaltete sich folgendermaassen:

Inhalt vom Inductorium		Stell. d. Comm.		Abl.	Controlle
I	II	links	rechts		
(Sn A) (Cu A)	(50) (10) (Pb A)	454,4	464,8	+10,4	+10,4
„ „	(50) (10) (Pb A) (20)	462,8	457,2	− 5,6	− 6,0
(50) (10) (Pb A) (20)	(Sn A) (Cu A)	454,6	465,0	+10,4	+10,4
(50) (10) (Pb A)	„ „	463,0	456,8	− 6,2	− 6,2

Hieraus findet sich mit Hülfe des Stückes (20) = 19,7 als Uebergewicht der Betrag 10,0, sodass man als Compensation hat:

Stück	(50) = 49,7	cf. p. 95)
„	(10) = 9,9	
Bleiplatte	(A) = 24,0	Tabelle II.
Interpolation	= 10,0	
Summe	= 93,6.	

Entnimmt man den Inductionswerth für jede der beiden Platten aus Tabelle II, so ist derselbe:

für	Kupfer	A = 53,8
„	Zinn	A = 39,9
	Summe	= 93,7

Es zeigt sich also eine recht gute Uebereinstimmung zwischen den durch Beobachtung und Rechnung gefundenen Zahlen für die Stanniolblätter, welche zur Compensation erforderlich waren.

Bei der Berechnung der Leitungsfähigkeiten wurden die in Bezug auf Durchmesser und Temperatur erforderlichen Correctionen berücksichtigt. Die Inductionswerthe wurden auf 85 mm als Normaldurchmesser reducirt, wenn die Platten nicht genau diesen Durchmesser hatten. Ferner wurde dem Umstande Rechnung getragen, dass die Metalle und Legirungen nicht denselben Temperaturcoëfficienten haben.

In der Tabelle III sind unter J_0 die corrigirten Quotienten J/δ enthalten, unter λ die aus ihnen berechneten Leitungsfähigkeiten der Platten, unter s die specifischen Gewichte.

Tabelle III.

Platte	s	J_0	λ	Platte	s	J_0	λ
	Kupfer.				Blei.		
A	8,909	581,0	56,658	A	11,372	50,0	4,876
B	8,921	576,7	56,236	B	11,371	49,8	4,856
	Zink.			C	11,369	50,1	4,886
A	7,183	164,3	16,022		Messing.		
B	7,183	164,9	16,080				
C	7,153	164,4	16,032	A	8,473	147,0	13,700
	Zinn.			B	8,478	146,4	13,644
A	7,297	78,5	7,655	C	8,435	138,8	12,936
B	7,298	79,8	7,782		Quecksilber.		
C	7,298	81,1	7,909				
D	7,301	80,1	7,811		$\frac{1}{2}(A + B) = \lambda = 1.$		

Die Werthe von λ, welche für Platten desselben Materials gefunden worden sind, weichen nur wenig voneinander ab. Die Grenzen nähern sich am meisten für Blei.

In Bezug auf die Reinheit der Metalle ergab die chemische Analyse, dass das Zink stark bleihaltig war, Kupfer, Zinn und Blei erwiesen sich als rein bis auf äusserst geringe Spuren von Eisen, welche vermuthlich von dem Durchgang der Bleche durch eiserne Walzen herrührten. Das Quecksilber war wiederholt destillirt worden.

Unter den Physikern, von welchen Bestimmungen über das electrische Leitungsvermögen vorliegen, haben Matthiessen und v. Bose, Bénoit und H. F. Weber auf Reinheit der untersuchten Metalle Werth gelegt. Bei der früher mit der Inductionswage in Verbindung mit Electrodynamometer und Hülfsinductorium ausgeführten Untersuchung galten die verwendeten Metalle gleichfalls als rein. Die arithmetischen Mittel von λ aus der vorstehenden Tabelle will ich vergleichsweise mit den anderweitig für reine Metalle angegebenen und hierhergehörigen Zahlen zusammenstellen.

Tabelle IV.

Leitungsfähigkeit verschiedener Metalle bei 0°, bezogen auf Quecksilber von derselben Temperatur als Einheit.

Nach	Kupfer	Zink	Zinn	Blei
Matthiessen u. v. Bose	60,36 hart	17,52	7,56	5,02
Bénoit	55,86 weich	16,92 weich 16,10 hart	8,237	4,819
H. F. Weber	—	16,65	9,876	5,111
Mit der Inductionswage früher	54,87	15,93	9,045	4,688
jetzt	56,447	16,045	7,789	4,873

Die Werthe von Kupfer, Zinn und Blei der neuen Bestimmung liegen zwischen denjenigen, welche Matthiessen und v. Bose und Bénoit fanden. Die Zahl für Zink macht hiervon eine Ausnahme und erreicht die von Bénoit für hartes Zink aufgestellte nahezu.

Nicht unerheblich sind die Unterschiede zwischen den Werthen, welche mit Hülfe der Inductionswage früher und

jetzt ermittelt worden sind. In beiden Fällen habe ich di Untersuchungen mit der gleichen Sorgfalt ausgeführt. Di Abweichungen können ihren Grund haben in der Verschi denheit der untersuchten Metallplatten, sodann aber auch i dem Umstande, dass die Empfindlichkeit der Inductionswag in Verbindung mit dem Galvanometer sehr viel grösser is als wenn mit dem Electrodynamometer beobachtet wird. Alle spricht dafür, dass die Anwendung des Galvanometers z genaueren Resultaten geführt hat, sodass die für Kupfe Zinn und Blei angegebenen Werthe als zutreffend angesehe werden können.

3. Dass starkes Erhitzen, Ausglühen der Metalle i ihrem electrischen Leitungsvermögen bleibende Aenderunge zur Folge hat, ist eine bisher hauptsächlich an Drähte mehrfach nachgewiesene Erscheinung. In manchen Fälle wurde das Leitungsvermögen, in anderen der Widerstan vermehrt. Für einige Leiter habe ich diesen Vorgang beol achtet an Platten, welche nach der Einwirkung hoher Ten peraturen gleichfalls theils besser, theils schlechter leiten geworden waren. Ich habe die Versuche fortgesetzt an de beiden Kupferplatten und zweien *A* und *B* von Messing. D Platten wurden zwischen Kupferblech gelegt, geglüht un nach allmählicher Abkühlung noch einmal auf dieselbe Weis untersucht, wie vorher.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind enthalten i Tab. V und zwar angegeben: unter J die Inductionswerth unter J_0 diejenigen für 1 mm Dicke mit Berücksichtigun der Correction für den Durchmesser, unter s die specifische Gewichte und unter λ die Leitungsfähigkeiten, wiederum b zogen auf Quecksilber von der Temperatur 0° als Einhei

Tabelle V.

Platte	J	J_0	s	λ
		Kupfer.		
A	55,6	602,4	8,905	58,744
B	51,8	593,9	8,902	57,915
		Messing.		
A	66,5	145,6	8,508	13,560
B	67,3	143,6	8,483	13,384

Wenn man die vorstehenden Zahlen unter λ vergleicht mit den entsprechenden in Tab. III, so ist das Leitungsvermögen:

Tabelle VI.

Von Platte		Vor dem Glühen	Nachher
Kupfer	*A*	56,658	58,744
	B	56,236	57,915
Messing	*A*	13,700	13,560
	B	13,644	13,384

Das Glühen hat also beim Kupfer eine Zunahme, bei dem Messing eine Abnahme des Leitungsvermögens bewirkt. Die Aenderungen für die einzelnen Platten betragen:

	A	*B*
für Kupfer	+ 3,68	+ 2,99 Proc.
„ Messing	− 1,02	− 1,91 „

Die frühere Untersuchung hatte unter Anderem für Kupfer gleichfalls eine Zunahme, für die Legirung Neusilber eine geringe Abnahme ergeben.

4. Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate sind erhalten worden nur mit Schliessungsströmen nach der auf p. 93 angegebenen Versuchsanordnung. Will man von den Oeffnungsströmen Gebrauch machen, so lässt sich dies durch eine kleine Aenderung bewirken. Man schaltet zu dem Zwecke den Contact U_2 nicht direct in den secundären Kreis, sondern als Zweigschluss vor das Galvanometer. In demselben beobachtet man dann die Oeffnungsströme, während die durch Schliessung erhaltenen durch den Contact hindurchgehen.

Mit Hülfe dieser Aenderung erhält man in umgekehrter Weise Schliessungs- oder Oeffnungsströme im Galvanometer, wenn man nach dem Vorgange von v. Helmholtz im primären Kreise anstatt durch Unterbrechung die Induction in der Weise bewirkt, dass der Contact U_1 in einen Zweig vor die primären Rollen der Inductorien gelegt wird. Somit ergeben sich vier verschiedene Versuchsanordnungen, zwei für Schliessungs-, zwei für Oeffnungsströme im Galvanometer.

Alle vier Anordnungen lassen die Anwendung der Con sationsmethode zu.

Der Verlauf der Beobachtungen liess erkennen, das quantitative Bestimmungen nach dem angewandten Verfa das Galvanometer den Vorzug verdient vor dem Tele und dem Electrodynamometer. Die Steigerung der Emp lichkeit, welche durch dasselbe die Inductionswage erf ist eine erheblich grosse, und man kann nun der Frage r treten, ob und in wie weit die von Hughes und vielen deren in analytischer Beziehung an sie geknüpften Hof gen begründet sind.

Breslau, im November 1880.

V. *Verhältniss der Stromarbeit zur chemischen Energie bei galvanischen Elementen; von Eduard Léray.*

(Vorgetragen in der naturwissenschaftlichen Section des Siebenbürgischen Museumvereins.)

I. Der Zweck meiner Untersuchungen war, bei einigen galvanischen Elementen durch genaue Bestimmung der chemischen Wärme und des Wärmeäquivalents der Stromarbeit den Unterschied zwischen beiden quantitativ festzustellen. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der vorliegenden Frage und des Umstandes, dass ich die Stromarbeit auf eine andere Art, als Jahn es that, bestimmte, erachte ich es als lohnend, den Gang meiner Untersuchungen, deren Resultate und die Uebereinstimmung derselben mit den Jahn'schen zu veröffentlichen. Hierbei kann ich nicht unterlassen, dem Hrn. Prof. Dr. Anton Abt, in dessen physikalischem Laboratorium ich diese Untersuchungen ausführte, für seine Rathschläge und freundliche Unterstützung meinen Dank auszudrücken.

Der Unterschied zwischen meiner und Jahn's Methode besteht darin, dass ich sowohl die im Elemente, als die im Schliessungsbogen auftretende Wärme im Calorimeter selbst bestimmte, letztere mittelst eines Silbervoltameters, welches sammt dem Elemente in dem Calorimeter sich befand, während Jahn die, ausserhalb des Calorimeters befindlichen, im Schliessungsbogen auftretende Wärme auf galvanometrischem Wege nach Joule's Gesetz bestimmte. Letzteres Verfahren ist mehr Fehlerquellen ausgesetzt, als die einfache Gewichtsbestimmung bei dem Silbervoltameter.

1. Die Bestimmung der chemischen Wärme aus dem am positiven Pole des Elementes ausgeschiedenen Metalle geschah in folgender Weise. Es sei m die Quantität des am positiven Pole in t Minuten ausgeschiedenen Metalles, Q die im Calorimeter auftretende Wärme und σ das chemische Aequivalent dieses Metalles, so ist m/t die in der Minute ausgeschiedene Menge und Q/t die entsprechende Wärme. Die

dem σ entsprechende chemische Wärme W ergibt sich aus der Proportion:

$$\sigma : W = \frac{m}{t} : \frac{Q}{t},$$

nämlich:

$$W = \frac{\sigma Q}{m}.$$

In dieser Formel ist σ bekannt, Q wird direct am Calorimeter beobachtet und m nach Beendigung des Versuches mittelst der Wage bestimmt.

Zur Controlle kann man nach beendigtem Versuche die Gewichtsänderung der zum Element gehörigen Metalle bestimmen, diese mit den bekannten Verbrennungswärmen multipliciren und die auf 1 Atom des ausgeschiedenen Metalles entfallende chemische Wärme berechnen.

2. Die Stromarbeit wurde mittelst eines Silbervoltameters aus der in derselben Zeit t ausgeschiedenen Menge des Silbers berechnet. Als Grundlage dieser Bestimmung diente die durch den Strom von 1 Amp. in der Minute ausgeschiedene Silbermenge, nach Kohlrausch's Bestimmung 67,09 mg, und das entsprechende Wärmeäquivalent von 1125,77 Calorien. Daraus ergibt sich, wenn der Strom der von mir untersuchten Elemente in t Minuten e Gramm Silber ausscheidet, die entsprechende Stromarbeit L auf 2 Atom Silber in Calorien ausgedrückt:

$$L = 2 \cdot \frac{1125{,}77}{67{,}09} \cdot \frac{e}{t},$$

oder, wenn $2 \cdot (1125{,}77 / 67{,}09) = a$ gesetzt wird:

$$L = a \cdot \frac{e}{t}.$$

Die Secundärwärme S ist dann:

$$\pm S = W - L.$$

II. Um genaue Resultate zu erhalten, bedurfte ich eines zweckmässigen Calorimeters, eines kleinen Silbervoltameters, möglichst chemisch reiner Substanzen und galvanischer Elemente mit einer solchen Einrichtung, dass sie im Calorimeter selbst leicht geschlossen oder geöffnet werden konnten.

Als Calorimeter benützte ich ein Bunsen'sches Eiscalorimeter mit Capillarrohr, welches zur Vermeidung der

Correctionen auf Anrathen des Assistenten Dr. Peter Pfeiffer mit einem Quecksilbermanometer (Fig. 1) verbunden war. Da nämlich im äusseren Gefässe des Calorimeters das Wasser nur unter dem Druck der Atmosphäre steht, zu welchem im Calorimeter noch der Druck der Quecksilbersäule aa' sich gesellt, so muss die Schmelztemperatur im Calorimeter geringer sein, als im äusseren Gefässe. Aus dieser Ursache erhielten Than, sowie auch Schuller und Wartha bei ihren Calorimetern ein ständiges Schmelzen.

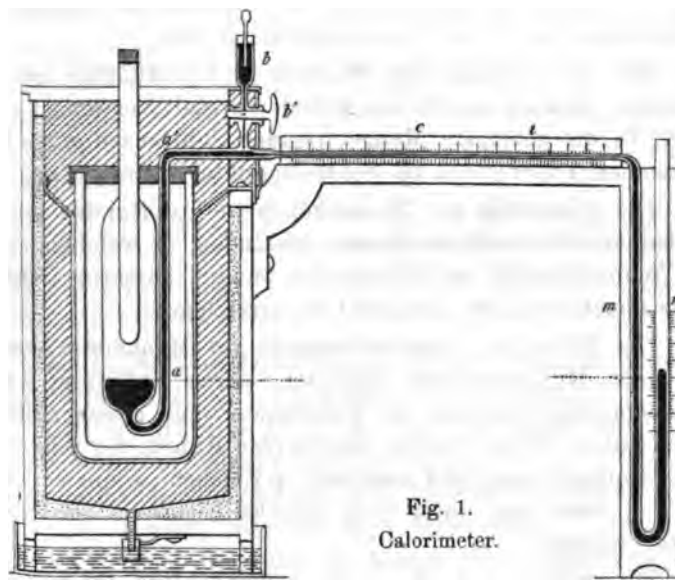


Fig. 1.
Calorimeter.

Zur Compensirung des Druckes der Quecksilbersäule aa' wurde am Ende des Capillarrohres das Queksilbermanometer mm' in der Weise angebracht, dass das Quecksilber in aa' und im Capillarrohr c von dem im Manometer mm' befindlichen Quecksilber durch einen Schwefelsäuretropfen i getrennt war, der zugleich als Index bei der Ablesung des Quecksilberstandes im Capillarrohr diente. Dadurch wurde ein gekrümmter Heber hergestellt, dessen einer Arm aa', dessen anderer m ist, mittelst dessen der Quecksilberdruck von aa' durch den im Manometerarm m ausgeglichen werden konnte; auch konnte ich nach Bedürfniss durch Aenderung des

Quecksilberniveaus einen positiven oder negativen Druck auf das Eis im Calorimeter bewerkstelligen.

Durch diese Einrichtung war es möglich, bei vollständiger Compensation der Quecksilbersäule aa' einen unveränderlichen Stand des Index i zu erreichen, bei welchem weder ein Gefrieren, noch ein Schmelzen im Calorimeter stattfand. Wenn dieser Fall eintritt, sollte das Quecksilberniveau in m' mit jenem im Calorimeter gleich hoch stehen. Dies war aber nicht der Fall, da nach meinen Beobachtungen zur Bewegung des Quecksilbers im Capillarrohr ein Quecksilberdruck von 2 bis 3 mm erforderlich war.

Auf die Reinheit des Wassers im Calorimeter und im äusseren Gefässe musste die grösste Sorgfalt verwendet werden, da die geringste Menge fremder Substanzen einen bedeutenden Unterschied im Schmelzpunkte verursachte.

Die Gleichheit der Niveauhöhen im Calorimeter und in m' bei unveränderlichem Stande des Index, in welchem Falle die Schmelzpunkte im Calorimeter und im äusseren Gefässe ganz gleich sind, ist fast nicht zu erreichen.

Die Höhe der Quecksilbersäule im Manometer wurde an einer Millimeterscala abgelesen, deren Nullpunkt o mit dem Quecksilberniveau im Calorimeter auf gleicher Höhe stand; diese Höhen sind in der vierten Rubrik der folgenden Tab. I eingetragen, und zwar mit $+$ Zeichen, wenn sie über, mit $-$, wenn sie unter dem Quecksilberniveau im Calorimeter standen.

Die ursprüngliche Lage des Index, welche während der Messung infolge der Einsaugung des Quecksilbers in das Capillarrohr sich änderte, wurde mit Hülfe der Vorrichtung bb' in der Weise wieder hergestellt, dass nach der Oeffnung des Hahnes b' der in das Gefäss b eintauchende Glasstab tiefer in das Quecksilber hinabgedrückt wurde; dadurch wurde die eingesaugte Quecksilbermenge ersetzt, und es konnte der Index i in eine beliebige Lage gebracht werden. Nach Herstellung dieser Lage wurde der Glashahn b' geschlossen.

Die als Maass der Einsaugung dienende Veränderung der Lage des Index wurde an einer fein getheilten Milli-

meterscala aus Glas mittelst eines Meyerstein'schen Comparators aus einer Entfernung von 1,5 m abgelesen.

Inwiefern es durch diese Einrichtung gelang, die erwähnten Correctionen zu eliminiren, ergibt sich aus folgender Tabelle, in welcher ich einige meiner Beobachtungsdaten zusammengestellt habe.

Tabelle I.

Beobachtungszahl	Datum	Zimmertemp. in ° C.	Quecksilberhöhe im Manometer in mm	Dauer d. Beob. in Min.	Verschiebung des Index in mm	
					totale	in 1 Min.
1	1890 Jan. 5	7,0	+150,0	120	−3,8	−0,03166
2	„ „ 5	7,1	+ 76,0	90	−1,5	−0,01666
3	„ „ 6	6,8	+ 26,0	480	−3,0	−0,00627
4	„ „ 7	6,2	+ 12,0	240	−0,8	−0,00333
5	„ „ 7	6,3	+ 6,0	180	−0,3	−0,00166
6	„ „ 8	6,0	− 16,0	240	+1,0	+0,00414
7	„ „ 9	6,3	− 5,0	360	+0,5	+0,00138
8	„ „ 10	5,9	0,0	600	+0,5	+0,00083
9	„ „ 12	5,6	+ 2,6	1020	−0,5	−0,00049
10	„ „ 14	6,4	+ 2,2	720	+0,4	+0,00055
11	„ Febr. 16	7,0	+ 2,6	360	+0,2	+0,00055
12	„ „ 26	3,8	+ 2,6	600	+0,3	+0,00050

In den beiden letzten Columnen dieser Tabelle bedeutet + ein Gefrieren, − ein Schmelzen der Mischung.

Aus der Tabelle folgt, dass der Zustand des Calorimeterinhaltes bei einem Drucke von 2,6 mm eine so unbedeutende Aenderung erleidet, dass dieselbe pro Minute kaum $0{,}0_35$ mm beträgt, was bei dem verwendeten Capillarrohr einer Aenderung von 0,001 mg Quecksilber entspricht. Dies gibt, in Calorien umgerechnet, einen so geringen Werth, dass er bei den Beobachtungen ohne weiteres unberücksichtigt bleiben kann. Doch muss bemerkt werden, dass dieser Gleichgewichtszustand, wo weder Schmelzung, noch Gefrieren stattfindet, nur kurze Zeit anhielt und zwischen + und − innerhalb der Correctionsgrenzen sich änderte.

Da die Abkühlung im Calorimeter nur langsam stattfindet, so fand ich es zweckmässig, um den Moment, wo dieselbe beendigt ist, schärfer beobachten zu können, im Calorimeter ein geringes Gefrieren zu erhalten, was anfänglich bei 2,2, dann bei 2,6 mm Druck erreicht wurde. Durch die Wahl eines ziemlich weiten Manometerrohres wurde der

Vortheil erreicht, dass beim Einsaugen des Index durch die ganze Länge des Capillarrohres eine kaum merkbare Aenderung des Quecksilberstandes im Manometer stattfand, sodass auch dieser Umstand auf die Genauigkeit der Resultate einen nur sehr geringen Einfluss ausübte.

Als Wärmeeinheit wurde die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° gewählt und die Calibrirung der Capillarröhre nach dieser Einheit zunächst aus der Bunsen'schen Formel berechnet, und dann behufs Controllirung des so erhaltenen Werthes auch experimentell bestimmt.

Die durch Calibrirung erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Beobachtungszahl	Länge des Quecksilberfadens in mm			Gewicht des Quecksilberfadens in g	Der Wärmeeinheit entsprechende Länge in mm
	am geraden Ende d. Capillarrohrs	am gebog. Ende d. Capillarrohrs	Mittel		
1	145,2	145,0	145,10	0,3127	7,217
2	122,1	122,0	122,05	0,2631	7,233
3	152,2	152,0	152,10	0,3277	7,225
				Mittel	7,225

Es entspricht also bei diesem Capillarrohr der Wärmeeinheit eine Einsaugung von 7,225 mm.

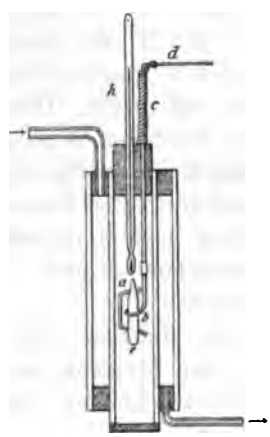


Fig. 2.
Erwärmungs- und Fallvorrichtung.

Die experimentelle Bestimmung dieses Werthes habe ich in folgender Weise ausgeführt. Eine bestimmte Menge luftfreies Wasser wurde in ein kleines Glasgefäss *e* (Fig. 2) eingeschlossen und aus einem in Fig. 2 dargestellten Erwärmungs- und Fallapparat in das Calorimeter fallen gelassen.

Dieser Erwärmungsapparat bestand aus einem doppelwandigen Gefäss, welches aus zwei Glasröhren mit Hülfe von Korkpfropfen zusammengestellt wurde; am oberen und unteren Ende desselben waren Glasröhren angebracht

zur Ein- und Ausströmung des Dampfes. In das innere Gefäss reichte eine aus Glasröhren hergestellte Zange *ab*, welche das kleine Gefäss *e* mittelst der Feder *c* so lange fest hielt, bis es durch Drehung des Hebelarms *d* frei wurde und in das Calorimeter fiel. Ein durch den Pfropfen gehendes, nach Zehntelgraden getheiltes Thermometer *h*, dessen Gefäss knapp an *e* sich befand, gestattete eine genaue Bestimmung der Temperatur.

Nach der Erwärmung und dem Hinabfallen des Gefässes *e* wurde an der hinter dem Capillarrohr angebrachten Millimeterscala die Grösse der Einsaugung beobachtet und daraus der Werth für die Wärmeeinheit berechnet. Um auch die Einsaugung, welche das Gefäss selbst verursachte, zu bestimmen und in Abrechnung bringen zu können, wurde ein Stück von demselben Glas, aus welchem das Gefäss *e* angefertigt war, abgewogen, aus dem Erwärmungsapparat in das Calorimeter fallen gelassen und die erfolgte Einsaugung beobachtet. Aus dieser, aus der Temperatur und aus den Gewichten des Glasstückes und des Gefässes *e* wurde die durch das Gefäss erfolgte Einsaugung ermittelt. Diese ergab sich auf 100° reducirt aus mehreren Versuchen im Mittel = 77,6 mm.

Die in der letzten Rubrik der folgenden Tab. III angeführten Werthe geben die durch das Wasser verursachte Einsaugung für die Wärmeeinheit.

Tabelle III.

Versuchszahl	Erwärmung in °C.	Grösse der Einsaugung in mm			Einsaugung für die Wärmeeinheit in mm
		im ganzen	auf 100° reducirt	nach Abzug d. Antheils des Gefässes	
1	97,95	372,9	380,7	303,1	7,321
2	98,10	373,5	380,7	303,1	7,321
3	97,65	372,0	380,9	303,3	7,324
				Mittel	7,322

Gewicht des Wassers im Gefäss *e*: 0,414 g.

Dieser Mittelwerth ist etwas grösser, als der durch Calibrirung erhaltene (7,225). Dies kommt daher, weil bei der Calibrirung das Capillarrohr trocken war, während bei der calorimetrischen Messung von der als Index verwendeten Schwefelsäure etwas an dem Rohr adhärirte, wodurch der

Quecksilberfaden etwas dünner und länger wurde. Be
nen Berechnungen habe ich das Mittel — 7,273 —
diesen beiden Werthen zur Grundlage genommen.

Das Silbervoltameter bestand aus einem k
Silbergefäss *a* (Fig. 3) und einem spiralförmigen Silbe
b, welches sammt dem galvanischen Elemente bequem
Calorimeter eingeführt werden konnte.
mit Silbernitrat gefüllte Gefäss wurde mi
negativen, und die in der Mitte des Ge
angebrachte Spirale mit dem positiven
des Elementes verbunden.

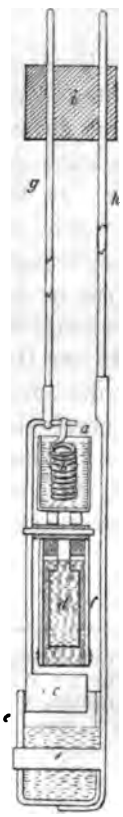


Fig. 3.
Element.

Die Einrichtung des Elementes wur
der Weise getroffen, dass man dasselbe
halb des Calorimeters leicht schliessen
öffnen konnte, ohne genöthigt zu sein, da
aus dem Calorimeter herauszunehmen.
Aufnahme der Flüssigkeiten des Elen
dienten die Glasgefässe *e* und *f* (Fig. 3)
welchen letzteres unten mit Pergament
geschlossen war; *c* ist die positive, *d* die
tive Electrode; beide standen, wie aus der
ersichtlich ist, mit dem Voltameter in
der Verbindung. Von den Glasstäben *g*, *
letzterer das Glasgefäss *e* mit der Flüss
in welche die positive Electrode *c* einget
werden konnte; während *g* die übrigen
des Elementes und d as Voltameter trug.
Verschiebung des Stabes *g* konnte das El
nach Belieben geschlossen oder geöffnet w
Das obere Ende des Gefässes *f* war mit
Korkpfropfen verschlossen und mittelst
durch einen Gummiring an der Leitung bef

Zur Herstellung der Elemente wurden
lichst chemisch reine Stoffe verwendet, d
aus dem physikalischen Laboratorium erhielt, nur das K
wurde aus dem Handel bezogen.

Der Gang der Versuche war folgender. Die M
des Voltameters und des Elementes wurden mit Hülfe
sehr empfindlichen Wage abgewogen, in der in Fig.

gedeuteten Weise zusammengestellt und dann bei offenem Elemente in ein mit Schnee umgebenes Kühlgefäss gebracht, hier einige Stunden lang belassen und dann — das Element offen gelassen — in das Calorimeter eingeführt. Vor der Einführung wurde der Stand des Calorimeters beobachtet und im Falle, dass die Einführung der Elemente eine Aenderung in der Lage des Index verursachte, so lange abgewartet, bis auch die kleinste Temperaturdifferenz ausgeglichen war.

Nach erfolgter Ausgleichung wurde der Stand des Index abgelesen, das Element geschlossen, der Zeitpunkt des Schliessens notirt und das Element beliebig lange geschlossen gelassen.

Nach dem Oeffnen des Elementes wurde wieder so lange gewartet, bis die durch den Strom erwärmte Kette auf 0° abgekühlt war, was wegen der langsamen Abkühlung der Flüssigkeiten ziemlich lange dauerte. Sobald die Lage des Index sich nicht mehr änderte, wurde dieselbe wieder abgelesen und das Element sammt Voltameter aus dem Calorimeter herausgenommen, und die einzelnen Theile mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen, dann getrocknet und die Gewichte der Metalle des Elementes und des Voltameters neuerdings gemessen.

Bei dem Voltameter war die Gewichtszunahme des Gefässes in der Regel nur wenig verschieden von der Gewichtsabnahme der Spirale, deshalb wurden die daraus sich eventuell ergebenden Temperaturdifferenzen als verschwindend kleine Grössen unberücksichtigt gelassen. Dies konnte um so mehr geschehen, da der Wärmewerth, welcher jener Gewichtsdifferenz entsprach, niemals den hundertsten Theil einer Calorie überschritt, und das Plus des Gewichtes einmal am Gefäss, das andere mal an der Spirale beobachtet wurde.

III. Nach dem angegebenen Verfahren habe ich drei Versuche mit einem Daniell'schen und je drei Versuche mit einem Warren de la Rue'schen Elemente bei verschiedenen Concentrationen des Zinkchlorids ausgeführt.

1. Daniell'sches Element von der Zusammensetzung:

Cu, $CuSO_4$-Lösung | $ZnSO_4$-Lösung, Zn.

In Ermangelung von chemisch reinem Kupfer wurde das käuflich erhaltene Kupfer mit einer dicken Kupferschicht überzogen. Das Zink wurde vor jedem Versuch frisch amalgamirt. Die Kupfervitriollösung war bei 0° gesättigt und die Zinkvitriollösung soweit concentrirt, dass auf 1000 Flüssigkeitstheile 0,5 g Salz gerechnet wurde. Die specifischen Gewichte waren bei der Kupfervitriollösung 1,174, bei der Zinkvitriollösung 1,095.

Zur Grundlage der Berechnung wurden folgende Atomgewichte benutzt:

$$Cu = 63{,}17, \quad Ag = 107{,}66, \quad Zn = 64{,}90.$$

Die Resultate der drei Versuche habe ich in der Tab. IV zusammengestellt. Bei jedem dieser Versuche war das Element im Calorimeter 30 Minuten lang geschlossen.

Tabelle IV.

Versuchszahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Kupfer im Element in mg	Grösse der Einsaugung in mm	Grösse der Einsaugung in Calorien	Chem. Wärme	Wärmewerth d. Stromarbeit	Secundäre Wärme
1	45,0	13,7	78,9	10,85	50,029	50,340	−0,311
2	45,6	15,0	87,3	12,00	50,536	51,011	−0,475
3	45,4	14,3	82,9	11,40	50,359	50,786	−0,427
				Mittel	50,308	50,712	−0,404

Aus den drei letzten Rubriken dieser Tabelle ist zu entnehmen, *dass bei dem Daniell'schen Element die Stromarbeit die chemische Wärme überwiegt.* Das Element arbeitet mit Wärmeabsorption.

2. Warren de la Rue'sches Element von der Zusammensetzung:

$$Zn, ZnCl_2 + 100\,H_2O \mid AgCl, Ag.$$

Bei dieser galvanischen Combination war die Zusammenstellung des Elementes etwas abweichend von der des Daniell'schen. Das obere Glasgefäss habe ich ganz beseitigt und als positiven Pol des Elementes ein kleines Silbergefäss verwendet, welches mit der Spirale des Voltameters leitend verbunden, mit festem Silberchlorid dicht gefüllt und an den freien Stellen mit Guttapercha sorgfältig überzogen wurde. Bei der Hinabschiebung der Zinkplatte tauchte zugleich das

Silbergefäss in die Zinkchloridlösung, sodass das Element geschlossen war. Dabei erfuhren weder die Electrolyten, noch die electromotorische Kraft, noch die chemische Wärme des Elementes eine Veränderung, da Silberchlorid in Zinkchlorid vollkommen unlöslich ist.

Da bei diesem Elemente die ausgeschiedene Silbermenge direct nicht gemessen werden konnte, so wurde dieselbe aus der verbrauchten Zinkmenge berechnet.

Die Resultate dieser Versuche sind der Tab. V enthalten.

Tabelle V.

Versuchszahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Silber im Element in mg	Grösse der Einsaugung in mm	Grösse der Einsaugung in Calorien	Chem. Wärme	Wärmewerth d. Stromarbeit	Secundäre Wärme
1	43,5	58,0	103,0	14,16	52,566	48,662	+3,904
2	43,3	58,2	104,0	14,30	52,904	48,427	+4,477
3	43,3	58,4	105,5	14,50	53,460	48,427	+5,033
				Mittel	52,976	48,505	+4,471

3. Warren de la Rue'sches Element von der Zusammensetzung:

$$Zn, ZnCl_2 + 50H_2O \mid AgCl, Ag.$$

Die Versuchsresultate mit diesem Element, welches von dem vorigen nur in der Concentration der Zinkchloridlösung verschieden war, sind in der Tab. VI enthalten.

Tabelle VI.

Versuchszahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Silber im Element in mg	Grösse der Einsaugung in mm	Grösse der Einsaugung in Calorien	Chem. Wärme	Wärmewerth d. Stromarbeit	Secundäre Wärme
1	42,0	66,2	112,0	15,40	50,090	46,984	+3,106
2	42,1	66,0	110,6	15,20	49,588	47,085	+2,503
3	42,4	69,2	117,1	16,10	50,096	47,420	+2,676
				Mittel	49,924	47,163	+2,761

4. Warren de la Rue'sches Element von der Zusammensetzung:

$$Zn, ZnCl_2 + 25H_2O \mid AgCl, Ag.$$

Die Versuchsresultate von diesem Element enthält die Tab. VII.

Tabelle VII.

Versuchszahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Silber im Element in mg	Grösse der Einsaugung in mm	Grösse der Einsaugung in Calorien	Chem. Wärme	Wärmewerth d. Stromarbeit	Secundäre Wärme
1	39,5	53,2	83,6	11,50	46,544	44,185	+2,359
2	39,8	53,3	84,4	11,60	46,861	44,521	+2,340
3	39,0	53,1	82,2	11,30	45,822	43,628	+2,194
				Mittel	46,409	44,111	+2,298

Aus den drei letzten Tabellen ist ersichtlich, dass die Stromarbeit geringer ist, als die chemische Wärme, dass also dieses Element mit Wärmeausstrahlung arbeitet. Zugleich ergibt sich aus diesen Resultaten die Richtigkeit des Helmholtz'schen Satzes, nach welchem bei solchen Elementen, wo unter starker Wärmeentwickelung lösliche Salze angewendet werden, *die electromotorische Kraft bei zunehmender Concentration der Lösung abnimmt.*

Behufs Vergleichung und Beurtheilung der Genauigkeit meiner Resultate habe ich in der Tab. VIII neben meinen Resultaten die von Jahn mitgetheilten zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Bezeichnung der Elemente	Meine Resultate			Jahn's Resultate		
	Chem. Wärme	Stromarbeit	Secund. Wärme	Chem. Wärme	Stromarbeit	Secund. Wärme
Cu, $CuSO_4$-Lösung | $ZnSO_4$-Lösung, Zn	50,308	50,712	−0,404	50,110	50,526	−0,416
Ag, AgCl | Zn, $ZnCl_2$ + 100 H_2O	52,976	48,505	+4,471	52,170	47,506	+4,664
Ag, AgCl | Zn, $ZnCl_2$ + 50 H_2O	49,924	47,163	+2,761	49,082	46,896	+2,186
Ag, AgCl | Zn, $ZnCl_2$ + 25 H_2O	46,409	44,111	+2,298	47,147	44,908	+2,239

Mit Rücksicht auf die grosse Genauigkeit, mit welcher beiderlei Versuche ausgeführt wurden, lässt sich wohl behaupten, dass die geringen Unterschiede zwischen meinen und den Jahn'schen Resultaten ihren Grund wesentlich in der materiellen Beschaffenheit der verwendeten Stoffe haben.

VI. *Ueber das Kerr'sche magneto-optische Phänomen bei äquatorialer Magnetisirung an Eisen; von R. Sissingh.*

1. Kerr fand in den Jahren 1877 und 1878, dass bei der Reflexion parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes durch magnetisirtes Eisen im reflectirten Lichte neben der von der metallischen Reflexion gelieferten Componente eine senkrecht zu letzteren polarisirte magneto-optische entsteht.[1]) Eine genaue Beschreibung dieser Erscheinung erfordert die Bestimmung der Amplitude und Phase der magneto-optischen Componente und ihrer Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Diese Bestimmung für eine Magnetisirung des Eisens parallel zur Einfallsebene und spiegelnden Fläche ist der Zweck folgender Untersuchung, in welcher die erhaltenen Resultate mit der Theorie von H. A. Lorentz, verglichen werden.[2]) Diese Theorie gestattet auch der Beschreibung eine einfachere Form zu geben.[3])

2. Beobachtungsmethode. Steht der Polarisator senkrecht oder parallel zur Einfallsebene und der Analysator in einer zu dieser senkrechten Ebene, so wird das reflectirte Licht bei der magnetischen Reflexion durch den Analysator nicht ausgelöscht, indem die magnetische Lichtcomponente nicht ungeschwächt aus dem Analysator tritt. Es kann aber durch eine Drehung eines oder der beiden Nicol'schen Prismen die Intensität des Lichtes zu einem Minimum oder Null gemacht werden. Diese Drehungen werden Minimum- und Nulldrehungen genannt und durch $\varphi^{m\,(o)}_{ip'}$, $\varphi^{m\,(o)}_{ia'}$, $\varphi^{m\,(o)}_{lp'}$, $\varphi^{m\,(o)}_{la}$ bezeichnet. Die Indices m und o bezeichnen die Art der Drehungen, p und a das

1) J. Kerr, Phil. Mag. (5) **3.** p. 321. 1877, ebendas. (5) **5.** p. 161. 1878.

2) H. A. Lorentz, Verslagen en Meeded. der Acad. Amsterdam, Reeks 2, Deel 19. 1883. Beibl. 8. p. 869. 1884.

3) Betreffs ausführlicher Angaben wird auf die Abhandlung in den „Verhandelingen der Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, Deel 28" verwiesen.

Nicol'sche Prisma, welches gedreht worden ist, i und l die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes, i nahe parallel, l nahe senkrecht zur Einfallsebene. Prof. van der Waals hat gezeigt, wie man mit Hülfe dieser Drehungen die Amplitude u und Phase m der magnetischen Lichtcomponente bestimmen kann.[1])

Zur unzweideutigen Bestimmung der beobachteten Grössen soll erst die positive Richtung der Drehungen definirt und die Art, in welcher die Phasenunterschiede angegeben sind, genau festgesetzt werden. Denkt man sich in den Weg des einfallenden oder reflectirten Lichtes gestellt, das Gesicht dem Spiegel zugewandt, so sind die Drehungen der Nicol'schen Prismen positiv, wenn man sie in derselben Richtung wie die Bewegung der Uhrzeiger beobachtet. Die Phasendifferenz der Lichtstrahlen, deren Schwingungen nicht einander parallel sind, ist Null, wenn die grössten Abstände von der Gleichgewichtslage zu gleicher Zeit erreicht werden. Letztere, welche im gewissen Sinne willkürlich sind, habe ich so gewählt, wie sie in Fig. 1 durch Oy, Oa, Ob angegeben werden, Oy für einfallendes und reflectirtes Licht parallel zur Einfallsebene, Oa für einfallendes Licht und Ob für reflectirtes Licht, beides senkrecht zur Einfallsebene polarisirt. In dieser Figur ist AO der einfallende Strahl, OB der reflectirte, SS der Spiegel. Oa und Ob liegen in der Einfallsebene, $Oa \perp AO$, $Ob \perp OB$. Oy steht senkrecht zur Einfallsebene. Die Phasenunterschiede sind immer Verzögerungen, bezogen auf den reflectirten, parallel zur Einfallsebene polarisirten Strahl. Gemäss den Bestimmungen aller früheren Beobachter heisst die Magnetisirung positiv, wenn die Nordpole der magnetischen Molecüle nach derjenigen Seite der Spiegelnormale gerichtet sind, wo sich der Polarisator befindet.

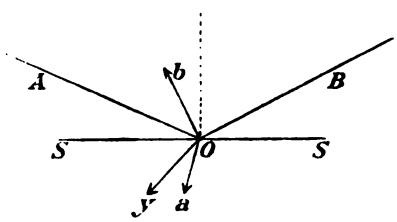


Fig. 1.

1) Vgl. P. C. Kaz, Over de terugkaatsing van het Licht door magneten. Dissertation, Amsterdam, 1884, auch Beibl. 9. p. 275. 1885.

3. Es sollen nun, falls das einfallende Strahlenbündel parallel zur Einfallsebene polarisirt ist, die Formeln abgeleitet werden, welche zur Bestimmung der Amplitude μ und Phase m der magnetischen Lichtcomponente dienen. In diesen Formeln sind f und h die Amplituden des reflectirten parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Lichtes, falls das einfallende Lichtbündel mit der Amplitude 1 in derselben Ebene polarisirt ist. Φ ist die relative Phasenverzögerung dieser beiden Lichtbündel bei der metallischen Reflexion.

Der Polarisator sei parallel zur Einfallsebene gestellt; die Amplitude des auf den Spiegel fallenden Lichtes 1. Man drehe den Polarisator um einen kleinen Winkel φ_{ip}. Es fallen dann auf den Spiegel:

ein Lichtbündel, parallel zur Einfallsebene polarisirt, Amplitude 1,

ein Lichtbündel, senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, Amplitude φ_{ip}.

Durch die Reflexion erhält man:

ein Lichtbündel, parallel zur Einfallsebene polarisirt, Amplitude f, Phasenverzögerung 0,

ein Lichtbündel, senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, Amplitude $h\varphi_{ip}$, Phasenverzögerung Φ,

ein Lichtbündel, senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, Amplitude μ_i, Phasenverzögerung m_i.[1])

Wird nun der Analysator aus der Stellung, in welcher, ehe der Polarisator gedreht und der Spiegel magnetisirt ist, das reflectirte Licht ausgelöscht wurde, um einen Winkel φ_{ai} gedreht, so treten aus dem Analysator:

ein Lichtbündel mit der Amplitude $\begin{cases} -f\varphi_{ia}, & \text{Phasenverzögerung } 0, \\ h\varphi_{ip}, & \text{„} \quad \Phi, \\ \mu_i, & \text{„} \quad m_i. \end{cases}$

Die resultirende Intensität ist:

$$[-f\varphi_{ia} + h\varphi_{ip}\cos\Phi + \mu_i\cos m_i]^2 + [h\varphi_{ip}\sin\Phi + \mu_i\sin m_i]^2.$$

Sie wird ein Minimum, wenn φ_{ia}, φ_{ip} die Werthe φ_{ia}^m, φ_{ip}^m

1) Die an μ und m angehängten Indices weisen darauf hin, dass die Polarisationsebene des einfallenden Lichtbündels parallel oder senkrecht zur Einfallsebene ist.

bekommen, welche durch folgende Gleichungen bestimmt werden:

$$(1)\quad \begin{cases} -f\varphi_{ia}^{m} + h\varphi_{ip}\cos\Phi + \mu_i\cos m_i = 0, \\ h\varphi_{ip}^{m} - f\varphi_{ia}\cos\Phi + \mu_i\cos(\Phi - m_i) = 0. \end{cases}$$

Diese Gleichungen können auch abgeleitet werden aus der geometrischen Construction der resultirenden Amplitude der Lichtbündel, welche aus dem Analysator treten.

Wenn das einfallende Lichtbündel senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, erhält man in der nämlichen Weise:

$$(2)\quad \begin{cases} -f\varphi_{lp}^{m} + h\varphi_{la}\cos\Phi + \mu_l\cos m_l = 0, \\ h\varphi_{la}^{m} - f\varphi_{lp}\cos\Phi + \mu_l\cos(\Phi - m_l) = 0. \end{cases}$$

Bei dieser Ableitung sind Grössen von der Ordnung $(\varphi_{ip})^2$, $\mu\varphi_{ip}$, u. s. w. vernachlässigt, weil die Drehungen φ nur wenige Minuten betragen und μ kleiner als 0,001 ist.[1])

4. Wenn bei der Umkehrung der Magnetisirungsrichtung auch die Amplitude μ der magnetischen Lichtcomponente das Zeichen wechselt, die Phase m aber nicht geändert wird, so ergibt sich aus den Formeln (1) und (2), dass die Minimumstellungen der Nicol'schen Prismen nur dann symmetrisch zur Einfalls- und einer dazu senkrechten Ebene sind, wenn das einfallende oder reflectirte Lichtbündel in einer dieser Ebenen polarisirt ist. Es sollen φ_{ip}, φ_{ia}, φ_{lp}, φ_{la} gleich Null sein. Nennt man die Winkel zwischen den Minimumstellungen der Nicol'schen Prismen bei positiver und negativer Magnetisirungsrichtung ψ_{ip}^{m} u. s. w., so folgt aus (1) und (2) unter derselben Annahme:

$$(3)\quad \begin{cases} \operatorname{tg} m_i = -\operatorname{ctg}\Phi - \dfrac{1}{\sin\Phi}\dfrac{h\psi_{ip}^{m}}{f\psi_{ia}^{m}}, & \mu_i = +\dfrac{f\psi_{ia}^{m}}{2\cos m_i}; \\ \operatorname{tg} m_l = -\operatorname{ctg}\Phi - \dfrac{1}{\sin\Phi}\dfrac{h\psi_{la}^{m}}{f\psi_{lp}^{m}}, & \mu_l = +\dfrac{f\psi_{lp}^{m}}{2\cos m_l}. \end{cases}$$

1) φ_{ip}, φ_{ia}, φ_{lp}, φ_{la} bezeichnen die kleinen Winkel der Polarisationsebenen der Nicol'schen Prismen mit der Einfallsebene und einer zu dieser senkrechten Ebene. Die Indices i und l zeigen an, dass das einfallende Lichtbündel nahe parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist. Der Analysator steht ungefähr in einer zu dieser senkrechten Ebene.

Die Intensität des aus dem Analysator tretenden Lichtbündels ist nach der Minimumdrehung φ_{ia}^{m} (siehe die erste der Formeln (1) § 3) $(h\varphi_{ip}\sin\Phi + \mu_i \sin m_i)^2$. Dreht man den Analysator aus der Minimumstellung um einen Winkel ε, so ändert sich diese Intensität um $f^2\varepsilon^2$. Da eine kleine Aenderung der Intensitäten um so leichter beobachtet wird, je geringer die ursprüngliche Intensität ist, so ist die Genauigkeit, womit die Minimumdrehungen beobachtet werden können, am grössten bei kleinen und grossen Einfallswinkeln, am geringsten in der Nähe des Haupteinfallswinkels, wo die hier angegebene Intensität am grössten ist. Diese Genauigkeit ist nicht dieselbe bei positiver und negativer Magnetisirung, es sei denn, dass φ_{ip}, φ_{ia}, φ_{ip}, φ_{ia} gleich Null sind.

5. Die Stellungen der Nicol'schen Prismen, in welchen das vom magnetisirten Spiegel reflectirte Licht durch den Analysator ausgelöscht wird, also die Nulldrehungen, erhält man aus der in § 3 abgeleiteten Formel für die Intensität. Es folgt dann:

$$(4)\quad \begin{cases} \operatorname{ctg} m_i = -\dfrac{f\varphi_{ia}^{o}}{h\varphi_{ip}^{o}}\dfrac{1}{\sin\Phi} + \operatorname{ctg}\Phi, & \mu_i = -\dfrac{h\varphi_{ip}^{o}\sin\Phi}{\sin m_i}; \\ \operatorname{ctg} m_l = -\dfrac{f\varphi_{ip}^{o}}{h\varphi_{ia}^{o}}\dfrac{1}{\sin\Phi} + \operatorname{ctg}\Phi, & \mu_l = -\dfrac{h\varphi_{ia}^{o}\sin\Phi}{\sin m_l}. \end{cases}$$

Aendert die Amplitude μ, nicht die Phase m der magnetischen Lichtcomponente das Zeichen mit der Magnetisirungsrichtung, so können in (4) für φ_{ia}^{o} u. s. w. die zweimal grösseren Winkel ψ_{ia}^{o} ... eingesetzt werden, zwischen den Nullstellungen der Nicol'schen Prismen bei positiver und negativer Magnetisirungsrichtung. Es erhält dann der Nenner in den Formeln für μ_i und μ_l den Factor 2. Es kann nun leicht nachgewiesen werden, dass die Nulldrehungen am genauesten beobachtet werden, wenn $\sin\Phi$ (Φ = Phasenunterschied der Metallreflexion) am grössten ist, also in der Nähe des Haupteinfallswinkels. Beim Haupteinfallswinkel sind die Null- und Minimumdrehungen einander gleich.[1])

1) Betreffs näherer Angaben muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

6. Beschreibung der Apparate. Die Spiegel waren an eisernen Ringen angeschliffen, welche mit sieben Reihen Windungen von 1,5 bis 2 mm starkem Kupferdraht umwickelt waren. Fig. 2 gibt einen Querschnitt dieser Ringe senkrecht zur spiegelnden Fläche. Die Windungen treten nicht über die Fläche des Spiegels hervor. Der Magnetisirungsstrom wurde geliefert von 15 Bunsen'schen Elementen, je drei nebeneinander geschaltet, und die Magnetisirung nach der von Rowland angegebenen Methode gemessen.[1]) Sie war in der Mitte des Spiegels für die Volumeneinheit 1400 C.-G.-S. bei einer Stromstärke von 15 Ampère. Der Spiegel war ungefähr gesättigt, da der Magnetismus bei einer Steigerung der Stromintensität von 7,5 bis 22 Amp. sich um 8 Proc., bei einer Steigerung von 15 bis 22 Amp. um 2 Proc. änderte. Diese Ringe bieten den Vortheil, geringe Eisenmassen stark magnetisiren und ein Spectrometer zu der Untersuchung verwenden zu können. Es wurden zwei Spiegel untersucht. Der Durchmesser der Ringe war 10 cm, die Dicke 6 mm, die Länge des Spiegels 3 cm, die Breite 2,8 cm. Die optischen Constanten wurden mit dem Babinet'schen Compensator bestimmt.[2])

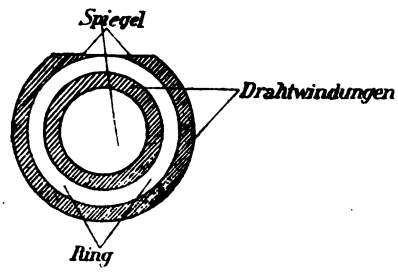


Fig. 2.

Spiegel	Haupteinfallswinkel	Hauptazimuth
I	77° 23,5' [3])	26° 34'
II	76 30,5 [3])	26 44

7. Bei den Beobachtungen wird ein paralleles, linear polarisirtes Strahlenbündel vom Spiegel reflectirt und mit

1) Rowland, Phil. Mag. (4) **46.** p. 140. 1873.

2) Betreffs der Einrichtung des Compensators und der Beobachtungsmethode vgl. Sissingh, Dissertation, Leiden 1885 u. Arch. Néerl. **20.** p. 171.

3) Es besteht also ein auffallender Unterschied zwischen den Haupteinfallswinkeln der zwei auf die nämliche Weise geschliffenen und polirten Spiegel. Geschieht das Schleifen und Poliren nicht auf ähnliche Weise, so wurden öfters von mir Unterschiede zwischen J und H beobachtet. Ich hoffe später dies Beobachtungsmaterial benutzen zu können.

dem Analysator die Intensität des reflectirten Lichtes zu Null oder einem Minimum gemacht. Damit bei sehr kleiner und auch bei normaler Incidenz Messungen angestellt werden können, sind der Collimator, welcher das parallele Strahlenbündel liefert, und der Polarisator, vom Spectrometer getrennt. Diese drei Theile, Collimator, Polarisator und Spectrometer sind so aufgestellt, dass sie sich zwischen den Wangen einer Drehbank verschieben lassen. Ein Schlitten ermöglicht eine Bewegung des Polarisators in einer zu dieser senkrechten Richtung. Dieser Schlitten trägt eine Säule mit Axenlager, in das der Polarisator hineingelegt wird. Dieser Apparat gestattet, den Polarisator um eine verticale und horizontale Axe zu drehen und in verticaler Richtung zu bewegen. Auf diese Weise ist man im Stande, die Polarisatoraxe mit der Collimatoraxe in eine Linie zu bringen und die Spectrometeraxe senkrecht zu dieser zu stellen. Die Ringe mit den angeschliffenen Spiegeln werden wegen ihres beträchtlichen Gewichtes nicht auf den Spectrometertisch gestellt, sondern auf eine über demselben befindliche Brücke. Die Ringe können auf dieser um eine verticale Axe gedreht und durch zwei senkrecht zu einander verschiebbare Schlitten in horizontaler Richtung verstellt werden. Dies erlaubt die Mitte des Spiegels in die Axe des einfallenden Lichtbündels und den Spiegel für jeden Einfallswinkel genau einzustellen. Für geringere Einfallswinkel als 24° wird auch der Analysator vom Spectrometer getrennt, und auf eine Querleiste, die sich auf der Drehbank verschieben lässt, ähnlich wie der Polarisator aufgestellt. Da die zu messenden Drehungen nur wenige Minuten betragen, ist es unumgänglich nothwendig, dass die verschiedenen Theile genau eingestellt und in der richtigen Lage sicher befestigt werden können.

8. Zur genauen Bestimmung der kleinen Drehungen geschehen die Einstellungen mit den Nicol'schen Prismen in parallelem Lichte.[1]) Mit einem hinter dem Analysator befindlichen Fernrohr wird auf den Collimatorspalt eingestellt. In jedem Punkte dieses Spaltbildes erhält man auf

1) Sissingh, Dissertation, Leiden 1885; auch Arch. Néerl. 20. p. 178. Lippich, Wien. Ber. 85. p. 268. 1882.

diese Weise nur diejenigen Strahlen, welche in derselben Richtung durch die Nicol'schen Prismen gehen und also in diesen die nämliche Polarisationsebene haben. Bei gekreuzter Stellung der Prismen beobachtet man einen schwarzen Streifen, der sich bei einer Bewegung des Polarisators oder Analysators in paralleler Richtung über das Spaltbild hinschiebt. Sind die Axen des Collimators und der Nicol'schen Prismen einander parallel, so geht bei gekreuzter Stellung der Polarisatoren der Streifen über die Mitte des Spaltbildes. Auf diese Stellung des Streifens werden alle Drehungen der Polarisationsebene zurückgeführt. Es treten also die Ortsbestimmungen des Streifens an die Stelle der Schätzungen der Helligkeit, wenn dieselbe nach der älteren Methode ein Minimum werden soll. Zur bequemeren Einstellung ist die Mitte des Collimatorspaltes durch einen Querfaden markirt. Der Streifen erscheint scharf begrenzt, wenn die Intensität des Lichtes eine nicht zu geringe ist. Auch dürfen die Axen der Nicol'schen Prismen keinen erheblichen Winkel miteinander bilden. Der Polarisator ist ein Lippich'sches Prisma mit geraden Endflächen, welche nur einen kleinen Winkel, ungefähr 1′, miteinander bilden.[1]) Der Rand der Röhre, in welche das Prisma eingesetzt ist, wird mittelst dreier Druck- und dreier Zugschrauben am Rande einer zweiten Röhre befestigt, welche sich in der Mitte des getheilten Kreises befindet. Nach der Gauss'schen Methode kann durch die Beobachtung der reflectirten Bilder der Spinnenfäden des Fernrohrs an den Endflächen des Prismas die Axe desselben parallel zur Collimatoraxe gestellt werden. Die Genauigkeit war grösser als 1′. Das Zapfenlager des Polarisators wird so gestellt, dass die Axe des einfallenden Lichtbündels in die Polarisatoraxe fällt. Man erhält die Axe des einfallenden Lichtbündels durch eine auf die Fassung der Collimatorlinse aufgepasste Büchse mit feiner Oeffnung in der Mitte.

Der Analysator ist ein Nicol'sches Prisma mit schiefen Endflächen. Es zeigte sich beim Gebrauch dieses Prismas der schwarze Streifen am deutlichsten. Die Bedingung für die richtige Stellung des Analysators war, dass das von der

1) Lippich, Wien. Ber. 91. p. 1079. p. 1885.

Endfläche des Nicols reflectirte Lichtbündel bei der Drehung desselben einen Kreis um die Axe des einfallenden Bündels beschrieb. Es wurde auch die Umdrehungsaxe des Analysators in die Axe des reflectirten Lichtbündels gebracht.

Diese Sorgfalt in der Einstellung der Nicol'schen Prismen wird unbedingt erfordert, um den schwarzen Streifen bei jedem, sei es noch so kleinen, Einfallswinkel scharf beobachten zu können. Die neue Beobachtungsmethode setzt uns dafür in den Stand, sehr kleine Drehungen mit einer früher nicht erreichten Genauigkeit zu bestimmen.[1])

9. Da die Null- und und Minimumdrehungen bei der magnetischen äquatorialen Reflexion nur wenige Minuten betragen und die kleinen Kreise der Nicol'schen Prismen in Grade getheilt sind, und kein Nonius angebracht ist, wurden diese Drehungen durch Spiegelung gemessen. Es befanden sich in einem Abstande von 2,5 m vom Polarisator Scala und Fernrohr, womit das Bild der Scala in den auf dem Polarisator befestigten Spiegeln beobachtet wurde. Diese Spiegel befanden sich auf den Seitenflächen eines viereckigen, um die Polarisatorröhre gelegten hohlen Prismas. Die Spiegelnormalen liegen ungefähr in einer Ebene und bilden Winkel von ungefähr 90° miteinander.[2]) Der Polarisator wird mittelst eines langen Hebels gedreht. Beim Analysator ist dieser an einem Ringe befestigt, der um den Analysatorkreis gelegt und mittelst einer Schraube festgeklemmt wird. Dieser Ring trägt den Spiegel zur Ablesung. Da für die Spiegelablesung eine Scala und zwei nebeneinander gestellte Fernrohre gebraucht wurden, kam, wenn nicht der Einfallswinkel gross oder klein war, noch ein Hülfsspiegel dazu, um die Analy-

1) Diese Methode, welche früher von mir zur directen Bestimmung der Hauptstellungen der Nicol'schen Prismen, in welchen die Polarisationsebenen parallel und senkrecht zur Einfallsebene sind, verwendet wurde, ist nun auch angewendet zur Messung kleiner Drehungen der Polarisationsebene bei der magnetischen Reflexion. Es werden auf diese Weise die Hauptstellungen mit einer weit grösseren Genauigkeit bestimmt, als nach der fast immer gebrauchten indirecten Methode. Vgl. Sissingh, Dissertation p. 28; Arch. Néerl. **20.** p. 8. Righi, Ann. de chim. et de phys. (6) **4.** p. 446. 456. 1885; **9.** p. 127. 131. 1886; **10.** p. 208. 1887. Vgl. auch § 13.

2) Diese Einrichtung wurde getroffen, weil der Polarisator nur in den Stellungen gebraucht wird, in welchen seine Polarisationsebene ungefähr parallel oder senkrecht zur Einfallsebene ist.

satorspiegelablesung auf diese Weise zu ermöglichen. Die Scalen waren in Millimeter getheilt, eine Minute betrug 1,4 bis 1,8 mm.[1]) Die Unveränderlichkeit der Aufstellung dieser Spiegelablesung war immer eine sehr genügende. Es wurde diese Methode schon seit 1886 benutzt.

10. Zu diesen Veruchen wurde Sonnen- oder electrisches Licht verwendet. Letzteres lieferte eine Siemens'sche Lampe, welche vom Beobachter in verticaler Richtung verstellt werden konnte, damit der Krater des positiven Pols immer der Mitte des Collimatorspaltes gegenüber stand. Durch Ströme von

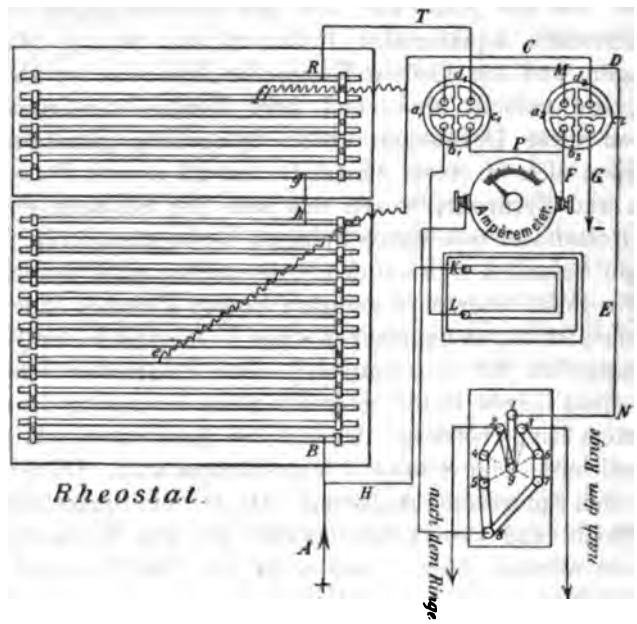


Fig. 3.

abwechselnder Richtung, deren absolute Grösse sich der Null näherte, wurde der Spiegel entmagnetisirt. Einschaltung von Widerstand, der aus Kohlen für Bogenlicht angefertigt war, verringerte den Strom auf 2,3 Amp. Es wurde dann der Ring in einen Nebenschluss gebracht, wodurch man die Strom-

1) Zur Reduction der Scalenablesungen auf Minuten benutzt man die Ablesungen bei Einstellung der Nicol'schen Prismen auf zwei aufeinanderfolgende Grade.

intensität weiter bis auf 0,02 Amp. hinabsetzte. Diese Einrichtung war auf einem Schaltbrett angeordnet und ist in Fig. 3 mit Stromwender, Ampèremeter und zwei Stöpselumschaltern abgebildet. Der Schlüssel des Stromwenders dreht sich um 9 und setzt 1 mit 2, und 6 mit 7, oder 1 mit 3 und 4 mit 5 in Verbindung. Der Magnetisirungsstrom geht von *A* nach *B*, *e* (oder *f*), *C*, Stöpsel d_2, *D*, *E*, 1, 2, Ring, 3, 6, 7, 8, *F*, Stöpsel b_2, *G*. Ist der Ring im Nebenschluss, so ist der Hauptstrom *A*, *B*, *f*, *C*, Stöpsel c_2, der Nebenschluss *H*, *K*, *L*, *G*, *M*, *N*, 1, 2, Ring 3, 6, 7, 8, *F*, *P*, Stöpsel *c*, *T*, *R*.

11. Prüfung der Beobachtungsmethode. Aendert die Amplitude μ, nicht die Phase m der magnetischen Lichtcomponente, ihr Zeichen mit der Magnetisirungsrichtung, so braucht man nicht den Winkel φ, sondern nur ψ (§ 4, 5) zu bestimmen. Die Bestimmung der Winkel φ erfordert die Kenntniss der Hauptstellungen der Nicol'schen Prismen, in welchen die Polarisationsebenen parallel oder senkrecht zur Einfallsebene sind. Es würde dies immer eine Entmagnetisirung des Spiegels wegen des remanenten Magnetismus erfordern. Zuerst wird nun nachgewiesen, dass bei der in § 10 beschriebenen Entmagnetisirung die Hauptstellungen der Nicol'schen Prismen die nämlichen sind, welches Zeichen auch der kleinste Magnetisirungsstrom von 0,02 Amp. hat. Der Rest des Magnetismus übt also keinen merklichen Einfluss auf die Reflexion aus.

Entmagnetisirung durch Ströme von abwechselnder Richtung von + 15 Amp. bis + 0,02 Amp.

Hauptstellungen des Polarisators	Hauptstellungen des Analysators
144,7	304,0
3,8	4,7
4,0	3,9
5,1	4,0
5,0	5,3
5,3	5,1
5,0	4,5
5,1	3,8
144,75	304,4

Der Scalenwerth einer Drehung 1' des Polarisators und Analysators ist 1,56 und 1,66.[1])

Der Spiegel aufs Neue entmagnet. Entmagnetisirungsströme v. abwechs. Richtung v. + 15 Amp. bis - 0,02 Amp.

Hauptstellungen des Polarisators	Hauptstellungen des Analysators
144,9	304,9
4,5	3,3
4,9	5,8
5,2	4,8
4,5	3,9
4,7	3,8
5,4	4,4
4,7	3,8
144,8	304,3

1) Es wird dies im Folgenden immer bezeichnet werden durch $1'_p = 1.56$, $1'_a = 1,66$.

Nach der ersten Entmagnetisirung waren die Nicol'schen Prismen in der letzten Stellung stehen geblieben. Es zeigte sich nun, dass der schwarze Streifen bei der zweiten Entmagnetisirung seine Lage nicht geändert hatte. Dies und die Uebereinstimmung der Mittelwerthe der Einstellungen beweisen die völlige Entmagnetisirung des Spiegels in der angegebenen Weise. Zuletzt führe ich noch die Ergebnisse einiger Beobachtungsreihen an.

Entmagnetisirungsströme bis	Hauptstellungen Polaris.	Analys.	Minimumstellungen Polaris.	Analys.
+0,02 Amp.	144,75	304,4	—	—
−0,02 „	144,8	304,3	—	—
+2,3 „	—	—	142,5'	308,0
−2,3 „	—	—	147,3	300,5
+0,02 „	145,0	304,5		

Sie bestätigen die obige Angabe. Bei einer Entmagnetisirung bis 2,3 Amp. sind die Minimumdrehungen des Polarisators infolge des remanenten Magnetismus −2,3 und +2,45, des Analysators +3,6, −3,9, oder, in Minuten umgerechnet −1,5′ und 1,6′; +2,2 und −2,3′.

Diese Beobachtungen geschahen beim Einfallswinkel 51° 22′, weil hier die Minimumdrehungen noch mit grosser Genauigkeit beobachtet werden können (vgl. § 4), während der Einfluss des Magnetismus nicht zu gering ist, da dieser für einen Einfallswinkel zwischen 60 und 70° ein Maximum wird (vgl. § 16).

12. Einen zweiten Beweis für die völlige Entmagnetisirung liefert die Uebereinstimmung der mit einem Silber- und dem entmagnetisirten Eisenspiegel erhaltenen Hauptstellungen der Nicol'schen Prismen. Es müssen unmittelbar nach einander die Hauptstellungen mit dem Silber- und Eisenspiegel beobachtet werden. Der Tisch des Spectrometers mit dem Silberspiegel kommt an die Stelle der über dem Spectrometer befindlichen Brücke mit dem Eisenspiegel. Wie grosse Sorgfalt man auch darauf verwendet, den Spiegel bei dieser Operation in der richtigen Lage zu erhalten, so muss doch immer die Stellung und Centrirung des Spiegels aufs neue geprüft und, wenn nöthig, wieder hergestellt werden. An die Stelle des Analysators kommt dann das Fernrohr des Spectrometers. Zuweilen wird auch der

Polarisator entfernt, weil die Ablenkung des Lichtes, obwohl eine sehr geringe (1′), doch einer richtigen Centrirung und Stellung des Spiegels schädlich ist. Es ist nicht leicht bei diesen Operationen jede Aenderung der Spiegelablesung zu vermeiden.

Die Beobachtungen ergaben für die Hauptstellungen der Nicol'schen Prismen

mit dem entmagnetisirten Eisenspiegel		mit dem Silberspiegel	
Polarisator	Analysator	Polarisator	Analysator
388,8	279,9		
387,0	280,2	388,1	279,2
389,4	281,4	388,4	282,2
388,4	280,5	388,25	280,7 [1]

Eine zweite Beobachtungsreihe, bei welcher die Scalenablesungen nicht ganz dieselben waren[2]), lieferte

Eisenspiegel, entmagnetisirt		Silberspiegel	
Polarisator	Analysator	Polarisator	Analysator
387,3	283,7	387,2	284,6
388,0	283,3	387,45	283,6
		387,2	283,3
387,65	283,5	387,8	283,8

Da bei diesen Beobachtungen $1'_p = 1{,}33$, $1'_a = 1{,}23$ die Reductionswerthe der Scalenablesungen in Minuten sind, kann in Anbetracht der Schwierigkeit der Bestimmungen hieraus gefolgert werden, dass die Hauptstellungen der Nicol'schen Prismen beim entmagnetisirten Eisenspiegel und beim Silberspiegel mit einander übereinstimmen.

13. Nachdem so die völlige Entmagnetisirung nachgewiesen ist, kann der weitere Nachweis geliefert werden, dass die Amplitude μ der magnetischen Componente ihr Zeichen mit der Magnetisirungsrichtung wechselt, die Phase m sich aber dabei nicht ändert. Aus den Formeln (1) und (2) § 3 und (4) § 5 ergibt sich, dass dies der Fall ist, wenn die Minimum- und Nulldrehungen bei positiver und negativer Magnetisirung nur durch ihr Zeichen, nicht durch ihren absoluten Werth sich voneinander unterscheiden.

Beim Einfallswinkel 51° 22′ wurden die Minimumdrehungen bei positiver und negativer Magnetisirung bestimmt, also nach jeder Reihe von Beobachtungen bei einer bestimmten Magnetisirungsrichtung der Spiegel entmagne-

1) Jede dieser Zahlen ist das Mittel aus 8 Einstellungen.

2) Da der absolute Werth der Scalenablesung hier nicht in Betracht kommt, wurde auf diese Aenderung keine Rücksicht genommen.

tisirt. Eine genaue Bestimmung der Minimumdrehu erforderte aber, dass man den Collimatorspalt durch e Querspalt bis auf eine sehr geringe Höhe verkü Wurde dies unterlassen, so beobachtete man immer einer Drehung des Polarisators oder Analysators, um der Magnetisirung des Spiegels die Helligkeit in der M des Analysatorfeldes, also in der Mitte des Bildes des C matorspaltes auf ein Minimum zu reduciren, das gr Minimum nicht in der Mitte, sondern etwas über oder u dieser Stelle. Es machte dies Minimum eine genaue stellung auf grösste Dunkelheit in der Mitte des Spaltb fast unmöglich und musste daher durch eine Querspalte gerade die Mitte freigelassen werden.

Es wurden die Minimumdrehungen φ_i^m und φ_l^m besti bei den zwei Stellungen, in denen der Polarisator par oder senkrecht zur Einfallsebene ist, und bei jeder lung des Polarisators der Analysator in zwei, um 180° schiedene Azimute gestellt. Es folgt zuerst eine Beob tungsreihe, damit man über die Genauigkeit zu urth im Stande ist, dann die Mittelwerthe der Minimumdrehu aus den übrigen Reihen.

Polarisator senkrecht zur Einfallsebene.

Der Spiegel entmagnetisirt.		Der Spiegel auf's Neue entmagne	
Polarisator	Analysator	Polarisator	Analysato
⊥ Einfallsebene	∥ Einfallsebene	⊥ Einfallsebene	∥ Einfallsebe
385,5	281,7	385,6	283,0
5,5	2,1	6,2	3,1
6,0	2,4	6,8	3,5
6,0	3,2	6,4	3,7
5,8	3,3	6,6	4,2
5,5	2,8	5,7	2,7
5,7	2,7	6,7	3,7
5,5	2,6	5,7	3,0
385,7	282,6	386,2	283,8[5]

Mittel aus diesen Beobachtungen:

Polarisator ⊥ Einfallsebene 385,9[5], Analysator ∥ Einfallsebene 28

Polarisator ⊥ Einfallsebene.		Analysator ∥ Einfallseben	
Minimumstellungen des Analysators		Minimumstellungen des Polari	
bei +	−Magnetisirung	bei +	−Magnetisir
278,0	288,2	382,4	389,6
7,6	8,1	1,8	89,4[5]
8,8	8,8	1,9	90,4
8,1	9,2	2,0	90,1
278,1	288,6	382,0	389,9.

Es folgt hieraus:

φ^m_{la} bei +Magnetisirung $-4{,}9$, φ^m_{lp} bei +Magnetisirung $-3{,}9^5$,
φ^m_{la} „ − „ $+5{,}6$, „ „ − „ $-3{,}9^5$.

Der Spiegel wurde auf's Neue entmagnetisirt und die Beobachtungen ergaben Polarisator ⊥ Einfallsebene 385.8, Analysator ∥ Einfallsebene $283{,}5^5$. Es stimmen diese Zahlen genau mit den früher erhaltenen überein.

Die Mittelwerthe der Drehungen bei positiver und negativer Magnetisirung sind:

φ^m_{ip}, +Magn.	φ^m_{ip}, −Magn.	φ^m_{ia}, +Magn.	φ^m_{ia}, −Magn.	φ^m_{lp}, +Magn.	φ^m_{lp}, −Magn.	φ^m_{la}, +Magn.	φ^m_{la}, −Magn.
$+5{,}2^5$	$-4{,}2^5$	$+3{,}6$	$-4{,}0$	$-3{,}9^5$	$+3{,}9^5$	$-4{,}9$	$+5{,}6$
$5{,}3^5$	$5{,}3^5$	$3{,}7$	$3{,}5$	$4{,}5^5$	$3{,}75$	$4{,}6$	$4{,}6^5$
$5{,}5$	$4{,}9$	$3{,}9^5$	$3{,}7$	$4{,}6^5$	$3{,}4$	$5{,}3$	$5{,}1$
$4{,}7^5$	$5{,}6^5$	$4{,}5^5$	$4{,}5^5$	$3{,}4$	$4{,}4$	$5{,}4$	$5{,}0$
$+5{,}2$	$-5{,}0$	$+3{,}9^5$	$-3{,}9^5$	$-4{,}1^5$	$+3{,}9$	$-5{,}0^5$	$+5{,}1$.

Da die Scalenwerthe der Drehungen gleich einer Minute sind, $1_p' = +1{,}30$, $1_a' = -1{,}27$, erhält man für die Minimumdrehungen in Minuten:

φ^m_{ip}		φ^m_{ia}		φ^m_{lp}		φ^m_{la}	
+Magn.	−Magn.	+Magn.	−Magn.	+Magn.	−Magn.	+Magn.	−Magn.
$+4{,}0$	$-3{,}8^5$	$-3{,}1$	$+3{,}1$	$-3{,}2$	$+3{,}0$	$+4{,}0$	$-4{,}0$.

Eine Discussion der gesammten Beobachtungsreihen ergab für den mittleren Fehler der Mittelwerthe aus jeder Reihe ungefähr $\frac{1}{3}'$, sodass also die Endwerthe der Minimumdrehungen eine noch etwas grössere Genauigkeit besitzen. Innerhalb der Beobachtungsfehler stimmen die absoluten Werthe der Minimumdrehungen bei positiver and negativer Magnetisirung überein. Der mittlere Fehler in den Hauptstellungen der Nicol'schen Prismen, in welchen die Polarisationsebenen parallel und senkrecht zur Einfallsebene sind, hat ungefähr die nämliche Grösse. Wie schon in § 8 hervorgehoben wurde, liefert also diese directe Methode der Bestimmung der Hauptstellungen viel genauere Resultate, als die bis jetzt üblichen indirecten Methoden.

14. Da man die Amplitude μ und Phase m der magnetooptischen Componente sowohl aus den Minimum- als aus den Nulldrehungen erhält, muss die Uebereinstimmung dieser

Resultate noch erwiesen werden. Es wurden zu diesem Zwecke beim Einfallswinkel 51° 22′ auch die Nulldrehunge bestimmt, weil bei grossen und kleinen Einfallswinkeln di Genauigkeit der Beobachtungen eine erheblich geringer ist, und die Minimumdrehungen, welche gerade dann sicl am genauesten bestimmen lassen, für diesen Einfallswinke noch mit genügender Schärfe erhalten werden. Da scho der Nachweis geführt ist, dass nur die Amplitude μ, nich die Phase m der magnetischen Lichtcomponente das Zeiche mit der Magnetisirungsrichtung wechselt, braucht man nu die Winkel ψ zwischen den Nullstellungen der Nicol'sche Prismen bei positiver und negativer Magnetisirung zu be stimmen (vergl. § 5). Es werden im Folgenden immer μ und m für eine positive Magnetisirung angeführt. Die be obachteten Drehungen sind:

$2\varphi^o_{ip}$	$2\varphi^o_{ia}$	$2\varphi^o_{lp}$		$2\varphi^o_{la}$	
− 0,3′	− 6,4′	− 6,6′ − 6,9	− 6,75	− 0,4′ − 0,4′	− 0,4
− 0,6	− 7,3	− 6,9		− 0,3	
− 0,45	− 6,85	− 6,8		− 0,35.	

Eine Discussion der verschiedenen Beobachtungsreihen zeigt dass der mittlere Fehler in diesen Zahlen noch geringer is als 0,5′. Aus den Minimum- und Nulldrehungen wurde folgende Werthe von μ und m erhalten[1]):

$2\varphi^o_{ip}$	$2\varphi^o_{ia}$	$2\varphi^o_{lp}$	$2\varphi^o_{la}$	μ_i	μ_l	m_i	m_l
−0,45′	−6,85′	−6,8′	−0.35′	$+0{,}79\times10^{-3}$	$+0{,}81\times10^{-3}$	180°−1°9′	180°−0
−1,25*	−6,65*	−6,85*	−0,5*	0,69* „	0,78* „	„ −3°40′*	−1
$2\varphi^m_{ip}$	$2\varphi^m_{ia}$	$2\varphi^m_{lp}$	$2\varphi^m_{la}$				
7,9′	−6.2′	−6,8′	8,0′	0,754 „	0,756 „	„ +5°35′	+7
7,8*	−6,2*	−6,4*	7,8*	0,750 „	0,765*	+3°47′*	−0

Aus den mit einem * bezeichneten willkürlich angenomme nen Werthen der Drehungen sind μ und m berechnet, um de Einfluss einer kleinen Aenderung in den beobachteten Zahlen au die berechneten Grössen zu bestimmen. Da für $\varphi^{m(o)}_{ip} = \varphi^{m(o)}_{la}$ un $\varphi^{m(o)}_{lp} = \varphi^{m(o)}_{ia}$; $\mu_i = \mu_l$ und $m_i = m_l$; kann ein solcher Schlus

1) Die Formeln (3) und (4) § 4 und § 5 lassen das Zeichen der Am plitude μ unbestimmt, indem sich der Quadrant der Phase m hiernac richtet. Hier sind immer μ_i und μ_l positiv gewählt.

auch aus den beobachteten Drehungen und den aus diesen abgeleiteten Werthen von μ und m gezogen werden. Zwei der Nulldrehungen, nämlich φ^{o}_{ip} und φ^{o}_{ia}, sind für diesen Einfallswinkel ungefähr Null. Das vom magnetisirten Spiegel reflectirte Licht kann demnach durch eine Drehung eines der beiden Nicol'schen Prismen ausgelöscht werden. Der Einfluss der Magnetisirung ist bei diesem Einfallswinkel also fast einer Drehung der Polarisationsebene gleich. Die beiden anderen Nulldrehungen φ^{o}_{ia} und φ^{o}_{ip} können sich dann nur wenig von den Minimumdrehungen φ^{m}_{ia} und φ^{m}_{ip} unterscheiden, was auch der Fall ist.

Es erhellt aus den mitgetheilten Beobachtungen, dass innerhalb der Beobachtungsfehler die Minimum- und Nulldrehungen dieselben Resultate liefern. Die Genauigkeit der aus φ^{m} erhaltenen Amplituden μ und der aus φ^{o} berechneten Phasen m, ist ziemlich gross. Der Fehler übersteigt nicht 1 Proc.

15. Bei den Beobachtungen ist genau darauf zu achten, dass die Reflexion gerade in der Mitte des Spiegels stattfindet, weil das magnetische Spectrum zeigte, dass nur an dieser Stelle die Kraftlinien parallel zur spiegelnden Fläche sind. Lässt man mittelst eines um 45° gegen die Spiegelnormale geneigten Hülfsspiegels das Licht senkrecht auffallen, so wird immer ein Einfluss der Magnetisirung beobachtet, wenn die Reflexion nicht gerade in der Mitte des Spiegels stattfand. Es kann dies nur eine Folge der zum Spiegel normalen Componente der Magnetisirung sein. Wie gering auch die Neigung der Kraftlinien ausserhalb der Mitte gegen den Spiegel war, konnte das Zeichen der Magnetisirung immer aus der Verschiebung des Streifens im Felde des Analysators bestimmt werden. Um jeden Einfluss einer normalen Componente der Magnetisirung auszuschliessen, wurde der Durchschnitt des einfallenden Lichtbündels bis auf einige Quadratcentimeter verringert.

16. Zusammenstellung der Resultate. Vergleichung mit der Theorie. Die Null- und Minimumdrehungen sind für verschiedene Einfallswinkel mit den beiden Spiegeln bestimmt. Dieselben wurden so gewählt, dass der Phasenunterschied der metallischen Reflexion sich von einem

zum anderen um $^1/_{16}$ Wellenlänge änderte, oder bei den Einfallswinkeln kleiner als 36° sich auf die Hälfte reducirte. Der Einfallswinkel 61° 30′ wurde zur schärferen Bestimmung des Maximums der Amplitude μ herbeigezogen. Es folgt nun die Zusammenstellung der beobachteten und berechneten Grössen.

Magnetische Reflexion. Die Kraftlinien parallel zur spiegelnden Fläche. Magnetisirung der Volumeneinheit 1400 C.-G.-S.

Spiegel I $J = 77° 23{,}5'$ $H = 26° 34'$
„ II $J = 76\ 30{,}5$ $H = 26\ 44$ Gelbes Licht.

Einfallswinkel	Spiegel	Bez. d. Dreh.	Beobachtete Drehungen $2\varphi_{ip}^{m(o)}$	$2\varphi_{ia}^{m(o)}$	$2\varphi_{lp}^{m(o)}$	$2\varphi_{la}^{m(o)}$	$10^3 \times \mu_i$	$10^3 \times \mu_l$	$m_i - 180°$	$m_l - 1$
86° — ′	II	φ^m	−1,8	−1,7	−1,7	−1,8	+0,28	+0,28	29°26′	29°2
82 30	II	φ^o	4,0⁵	−4,9⁵	−5,0	−3,7⁵	+0,50	+0,56	25 39	23
76 30,5	II	φ^o	2,7	−5,2⁵	−4,8⁵	2,6⁵	+0,74	+0,69	14 23	15 1
71 25	II	φ^o	2,2	−5,9⁵	−5,2⁵	2,2	+0,86	+0,77	9 29	10 3
61 30	I	φ^o	−0,4⁵	−5,9⁵	−6,3	−0,2⁵	0,81	0,83	2 22	1
51 22	I	φ^o	−0,9⁵	−6,8	−6,5	−0,3	0,75	0,77	2 24	−0 4
	I	φ^o	−0,2⁵	−6,8	−7,0	−0,6	0,82	0,80	−0 35	−1 2
	II	φ^o	−0,4⁵	−6,8⁵	−6,8	−0,3⁵	0,79	0,81	−1 9	−0 5
	II	φ^m	7,9	−6,2	−6,2	−8,0	0,75⁴	0,75⁶	[5 35	7 2
	I	φ^m	8,0	−6,5	−6,5	8,2	0,79⁶	0,80	[1 15	5
36 10	II	φ^o	−3,7	−8,9	−8,5	−3,8	0,66	0,60	5 31	6 1
	I	φ^o	—	—	−6,9⁵	−3,0	—	0,50	—	5 3
	I	φ^m	6,1	−5,7	−5,6⁵	6,3⁵	0,68	0,66	[14 7	2 5
24 16,5	II	φ^m	3,9	−3,7	−3,8	3,9	0,41	0,45	—	—
			3,9*	−4,0	—	—	0,61*	—	—	—
12 —	I	φ^m	2,0	−1,9⁵	−1,9⁵	2,0	0,26	0,26	—	—
			—	—	−2,0⁵*	2,1*	—	0,54*	—	—
6 —	II	φ^m	1,0	−1,0	−0,96	−0,96⁵	0,14	0,11	—	—
			1,0*	−0,997*	—	—	0,10*	—	—	—
			1,0*	−0,95*	—	—	1,18*	—	—	—

Die mit * bezeichneten Werthe sind willkürlich angenommene Grössen und zeigen den Einfluss einer kleinen Aenderung der beobachteten Drehungen auf die berechneten Amplituden und Phasen der magnetischen Lichtcomponente. Eine Discussion zeigt, dass der mittlere Fehler in μ $0{,}03 \times 10^{-3}$, in m 1° ist. Bei Einfallswinkeln kleiner als 51° ist die Genauigkeit der aus φ^m erhaltenen Phasen m eine sehr geringe, während für $i = 24°$ und kleiner eine kleine Aenderung in dem Unterschiede von φ_{ip}^m und φ_{ia}^m oder φ_{lp}^m und φ_{la}^m die Amplitude μ sehr erheblich ändert.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass innerhalb der Be-

Beobachtungsfehler $\varphi_{ip}^{m(o)} = \varphi_{la}^{m(o)}$, $\varphi_{lp}^{m(o)} = \varphi_{ia}^{m(o)}$. Es folgt hieraus $\mu_i = \mu_l$, $m_i = m_l$. Alle früheren Beobachter haben das nämliche Resultat erhalten. Man muss aber dabei auf die zur unzweideutigen Bestimmung von μ und m angegebenen Definitionen achten.[1])

In der Nähe des Einfallswinkels $i = 60^0$ sind die Nulldrehungen φ_{ip}^o und φ_{la}^o gleich 0. Die Magnetisirung bewirkt dann nur eine Drehung der Polarisationsebene. Beim Einfallswinkel 80^0 ungefähr sind die Minimumdrehungen $\varphi_{ip}^m = \varphi_{la}^m = 0$. Die Umkehrung des Zeichens dieser Drehungen kann schon aus der Tabelle gefolgert werden, weil beim Haupteinfallswinkel $J = 76^0 30{,}5'$ die Minimum- und Nulldrehungen einander gleich sind. Dies wurde noch durch directe Beobachtungen bestätigt. Für diesen Einfallswinkel ist der Unterschied der Phasenverzögerung der magneto-optischen Componente und der Componente der metallischen Reflexion, senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, 90^0.

Fällt ein parallel zur Einfallsebene polarisirtes Lichtbündel auf einen magnetisirten Eisenspiegel, so ist das reflectirte Licht im allgemeinen elliptisch, nur in der Nähe von 60^0 linear polarisirt. Ist das einfallende Lichtbündel senkrecht zur Einfallsebene polarisirt, so tritt ungefähr bei 80^0 die Eigenthümlichkeit auf, dass die Axen der Ellipse, welche die Bahnen der Aethertheilchen darstellt, parallel und senkrecht zur Einfallsebene sind.[2])

17. Prof. H. A. Lorentz hat gezeigt, wie die Hall'sche Wirkung zu einer Erklärung der magnetischen Reflexion führt, indem man annimmt, dass jede Electricitätsbewegung

---

1) Righi fand zum Beispiel $\varphi_{ip}^m = -\varphi_{la}^m$, $\varphi_{ia}^m = -\varphi_{ip}^m$. Durch eine Aenderung der gewählten positiven Richtung der Drehungen eines der Nicol'schen Prismen kann man auch die Zeichen zur Uebereinstimmung bringen.

2) Righi, Ann. de chim. et de phys. (6) **10**. p. 212. 219. 1887, führt an, dass der Einfluss der Magnetisirung in einer Drehung der Polarisationsebene und Ellipticität des reflectirten Lichtes besteht. Für einen Einfallswinkel von 60^0 ist die Ellipticität, für einen von 80^0 die Drehung Null. Righi nennt den ersten Einfallswinkel „Incidence singulière", den zweiten den Haupteinfallswinkel des magnetisirten Eisens. Aus dem oben Angeführten geht hervor, dass dies nur für eine bestimmte Polarisationsebene des einfallenden Lichtes zutrifft.

in einem magnetischen Felde von einer transversalen electromotorischen Kraft begleitet wird. In dieser Theorie wird die Annahme eingeführt, dass die Constante der magnetischen Polarisation in Luft und Eisen die nämliche ist, also die magnetischen Eisenmolecüle sich nicht nach den schnell abwechselnden magnetischen Kräften der electrischen Lichtbewegungen richten können. Ich habe für diese Annahme einen experimentellen Beweis geführt, indem gezeigt wurde, dass die Reflexion an Eisen sich nicht im mindesten von der Reflexion an nichtmagnetischen Metallen unterscheidet.[1]) Die Theorie betrachtet weiter das Verhalten der gewöhnlichen electrischen Ströme und der periodischen electrischen Lichtbewegungen als das nämliche. Dies wird aber bis jetzt nicht durch die Beobachtungen bestätigt. So habe ich keine Aenderung der Reflexionsconstanten des Eisens bis 120° constatiren können, wiewohl der ziemlich grosse Temperatureinfluss auf den electrischen Leitungswiderstand der Metalle nach dieser Analogie eine solche erwarten liess.[2]) Es ist aber sehr wichtig, die Beobachtungsresultate mit der Theorie zu vergleichen. Man erhält auf diese Weise experimentelle Andeutungen über das Verhalten der electrischen Lichtbewegung in Metallen.[3])

Achtet man auf den Unterschied der hier zur unzweideutigen Bestimmung der Phasenunterschiede eingeführten positiven Schwingungsrichtungen und derjenigen, welche den theoretischen Betrachtungen zu Grunde gelegt sind, so ergibt sich aus der electromagnetischen Theorie der magnetischen Reflexion[4]), dass:

$$\mu_l = \mu_l = -\frac{\sigma^3 \sin\alpha}{\varrho p_1^2 p_4 \cos^3\alpha} \frac{2\pi}{T} \varepsilon_1 h N,$$

$$m_l = m_l = 3\tau - \omega - \frac{\pi}{2} - 2\delta_1 - \delta_4 - (\delta_2 - \delta_1).$$

1) Sissingh, Dissertation p. 129; auch Arch. Néerl. **20.** p. 213. 1886.

2) Sissingh, ebendaselbst p. 133; ebendaselbst p. 215. 1886.

3) Sissingh, ebendaselbst p. 139; ebendaselbst p. 218. 1886. Kundt hat die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung in Frage gestellt (Wied. Ann. **34.** p. 189. 1888). Sie findet aber eine Bestätigung in dem geringen Temperatureinfluss bei der normalen polaren magnetischen Reflexion, den Du Bois fand (Wied. Ann. **39.** p. 35. 1890).

4) H. A. Lorentz, Versl. en Meded. der Acad. Amsterdam, Reeks 2

α ist der Einfallswinkel, σ, ϱ, τ, ω sind Hülfsgrössen aus der Theorie der metallischen Reflexion.[1]) Die übrigen Grössen werden bestimmt durch die Gleichungen:

$$\operatorname{tg}\delta_1 = \frac{m\sin(\tau+\omega)}{1+m\cos(\tau+\omega)}, \qquad \operatorname{tg}\delta_2 = \frac{m\sin(\tau+\omega)}{-1+m\cos(\tau+\omega)},$$

$$\operatorname{tg}\delta_4 = \frac{m\sin(\tau+\omega)}{\operatorname{tg}^2\alpha + m\cos(\tau+\omega)},$$

$$p_1^2 = 1 + m^2 + 2m\cos(\tau+\omega),$$
$$p_4^2 = \operatorname{tg}^4\alpha + m^2 + 2\operatorname{tg}^2\alpha\, m\cos(\tau+\omega), \qquad m = \frac{\sigma\varrho}{\cos\alpha}.$$[2])

Nach diesen Formeln sind für die verschiedenen Einfallswinkel μ und m berechnet. Der theoretische Werth der Amplitude erhält den Factor $(2\pi/T).\varepsilon_1 hN$, in welchem N die magnetische Kraft, T die Schwingungszeit der electrischen Lichtbewegung, ε_1 die Constante der dielectrischen Polarisation der Luft und h die Grösse der Hall'schen transversalen electromotorischen Kraft angibt. Letztere ist nämlich gleich hN mal der Componente des electrischen Hauptstromes, aus welcher sie infolge der magnetischen Kraft N entsteht. Wegen der unbekannten Grösse ε kann dieser Factor, welcher im Folgenden A genannt wird, nicht angegeben werden. Es sind also für die theoretischen Amplituden nur denselben proportionale Zahlen berechnet. In der folgenden Tabelle sind nur die Mittel der Werthe für μ_i und μ_t, m_i und m_t angegeben, nachdem (§ 16) der Nachweis geführt ist, dass diese innerhalb der Beobachtungsfehler miteinander übereinstimmen.

Aequatoriale Magnetisirung der Volumeneinheit (1400 C.-G.-S.).

Spiegel I	$J = 77°\,23{,}5'$	$H = 26°\,34'$	Gelbes Licht.
„ II	$J = 76\ 30{,}5$	$H = 26\ 44$	

Deel 19. 1883; van Loghem, Theorie der terugkaatsing van het Licht door magneten. Leiden 1883, Dissertation; auch Beibl. 8. p. 869. 1884.

1) Vgl. § 19.

2) Eine Discussion der theoretischen Betrachtungen gibt die Zeichen der in diesen Formeln stehenden Grössen und die Quadranten der Winkel τ, ω und die verschiedenen δ. Vgl. Verhandel. Acad. Amsterdam. Deel 28. 1890.

Spiegel	Einfallswinkel	Amplitude der magnetischen Lichtcomponente ber.	beob.	Beob.Ampl. / Ber.Ampl.	Phase der magnetischen Lichtcomponente ber.	beob.	Beob. — berechn. Phase
		$\times A$	$\times 10^{-3}$	$\times \frac{10^{-3}}{A}$		180°	180°
II	86° — ′	0,226	0,284	1,26	−54° 16,5′	+29° 26′	+83° 42,5′
II	82 30	0,358	0,530	1,48	−62 22	+24 22	+86 44
II	76 30,5	0,493	0,715	1,45	−69 51,5	+14 49	+84 40,5
II	71 52	0,548	0,815	1,48	−73 44,5	+10 3	+83 47,5
I	61 30	0,598	0,820	1,37	−81 36,5	+ 1 49	+83 35,5
II	51 22	0,545	0,760	1,39	−85 55	− 1 0	+86 55
II	36 10	0,426	0,630	1,48	−90 1,5	− 5 51	+84 49
II	24 16,5	0,266	0,430	1,62	−91 56	—	—
II	12 —	0,152	0,260	1,69	−93 2,5	—	—
II	6 —	0,074	0,125	1,69	−93 1,5	—	—

Da in dem Factor A die Hall'sche Constante h für Eisen positiv ist, was mit der Wahl des Coordinatensystems zusammenhängt und die Richtungen der magnetischen Kraft N, welche in der Theorie der magnetischen Reflexion und bei diesen Beobachtungen als die positive definirt worden ist, einander entgegengesetzt sind, stimmen die Zeichen der beobachteten und berechneten Amplituden nicht miteinander überein, da diese immer für eine positive Magnetisirung angegeben wurden. Das Zeichen der Amplitude einer Lichtbewegung kann aber geändert werden, indem man die Phase um 180° grösser oder kleiner macht. Es werden im Folgenden die berechneten Phasen um 180° geändert, damit die beobachteten und berechneten Amplituden das nämliche Zeichen haben. Die in der letzten Columne angegebenen Unterschiede werden dann um 180° grösser oder kleiner.

Den Beobachtungen zufolge ist $\mu_i = \mu_l$, $m_i = m_l$. Auch die Theorie führt zu dieser Beziehung. Da man nur im Stande ist Proportionalzahlen für die theoretischen Amplituden anzugeben, stimmen die beobachteten und berechneten Amplituden innerhalb der Beobachtungsfehler mit einander überein. Es tritt aber zwischen den beobachteten und berechneten Phasen ein constanter Unterschied auf. Die Abweichungen vom Mittelwerthe liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Vielleicht weist dieser Unterschied von nahezu 90° auf ein verschiedenes Verhalten der gewöhnlichen electrischen Ströme und der periodischen Electricitätsbewegungen der electrischen Lichttheorie hin. Wie schon angeführt

wurde, kann dies auch aus anderen Beobachtungen gefolgert werden.[1])

18. Kerr, welcher den Einfluss der Magnetisirung auf die Reflexion an Eisen entdeckte, gibt nur das Zeichen, nicht die Grösse der Minimumdrehungen. Die Angaben stimmen mit meinen Beobachtungen überein. Auch hier tritt eine Aenderung dieses Zeichens etwas oberhalb des Haupteinfallswinkels ein. Kerr fand ein Maximum der Minimumdrehungen in der Nähe von 60°. Hier ist die Amplitude der magnetischen Lichtcomponente ein Maximum zwischen 60 und 70°. Es fällt aber nicht das Maximum einer Drehung mit einem Maximum der Amplitude zusammen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass auch Kerr schon die Bewegung des dunklen Streifens im Analysatorfelde als das schärfste Kennzeichen für die Beobachtung anführt. In Bezug auf die Phase der magneto-optischen Componente gibt Kerr an, dass diese unterhalb des Haupteinfallswinkels sich mehr der Null als 90° nähert. Meinen Beobachtungen zufolge ist dies für jeden Einfallswinkel, wo sich die Phase genau bestimmen lässt, der Fall.

Das Zeichen und die Grösse der von Kundt mitgetheilten Minimumdrehungen des Analysators stimmen mit den meinigen überein, nur in Bezug auf die Grösse treten bei näherer Betrachtung einige Unterschiede hervor.[2])

Righi's Untersuchung[3]) erschien im Jahre 1887, als diese Arbeit schon längst angefangen war. Ich habe aus den von Righi für viele Einfallswinkel angegebenen Drehungen die Amplituden und Phasen der magnetischen Lichtcomponente berechnet. Es sind für den Haupteinfallswinkel und das Hauptazimuth die für Spiegel II gefundenen Werthe angenommen.

---

1) Wiewohl die Theorie, welche Fitzgerald für die magnetische Reflexion aufgestellt hat, eigentlich nur auf durchsichtige Medien anwendbar ist, sind die nach ihr berechneten Amplituden ebenfalls den beobachteten proportional.

2) Kundt, Wied. Ann. **23.** p. 244. 1884.

3) Righi, Ann. de chim. et de phys. (6) **10.** p. 200. 1887.

Einfallswinkel	$2\varphi^{m}_{ip}$	$2\varphi^{m}_{ia}$	$2\varphi^{m}_{lp}$	$2\varphi^{m}_{la}$	$2\varphi^{o}_{ip}$	$2\varphi^{o}_{ia}$	$2\varphi^{o}_{lp}$	$2\varphi^{o}_{la}$	$10^3 \cdot \mu_i$	$10^3 \cdot \mu_l$	m_i	m_l	$\mu_{beob.}$ / $\mu_{ber.}$	$m_{beob.} - m_{ber.}$
											180°	180°		
85°	−3	−3	−3	−3	—	—	—	—	0,48	0,48	+29°26′	+29°26′	1,78	85°58,5′
82	—	--	—	—	4,5	−4,5	−5,5	4	0,31	0,26	+64 10	+67 30	0,77	128 49,5
80	—	—	−6	−1	—	—	—	—	—	0,87	— —	−17 2	2,04	82 35
78° 54′	0	−6,7	−6,7	0	5	−6,5	−6,5	4,5	0,95	0,90	−14 46	−14 46	2,07	81 39
									−0,53	−0,41	−40 18	−48 22	1,05	111 13
75°	—	—	−7	4,5	—	--	—	—	—	0,96	— —	10 22	1,87	90 9
70	67	−7,9	−8	6,5	--	—	—	—	1,04	1,05	− 2 36	− 3 53	1,90	75 48,5
60	11	−9	−9	11	−2	− 9	−8,7	−1,3	1,13	1,13	− 1 33	− 1 33	1,90	83 37
									1,17	1,18	− 5 24	− 3 29	1,97	86 33
50	10	−9	−9	11	−6	−13	−13	−6	2,81	2,58	−67 20	−67 20	5,08	9 8,5
									2,00	2,00	−10 38	−10 38	3,70	75 45
40	7,9	−6,7	−7	8	—	—	—	—	0,78	0,81	7 6	− 1 14	1,74	95 35
30	6,6	−6,6	−7	7,6	—	—	—	—	0,90	1,01	−34 19	−45 50	2,63	51 31,5
20	4	−5	−5	4	—	—	—	—	2,64	2,64	−77 57	−77 57	10,3	— —
10	2,5	−2,5	−2,7	2,3	—	—	—	—	0,34	3,00	−37 43	90°−5°36′	2,47	— —

Sind für einen Einfallswinkel zwei Werthe von μ und m angegeben, so sind die oberen Zahlen aus dem Minimum-, die unteren aus den Nulldrehungen berechnet. Es kann aus diesen Beobachtungen nicht gefolgert werden, dass die beobachteten und berechneten Amplituden einander proportional sind, ebenso wenig, dass der Unterschied zwischen der beobachteten und berechneten Phase eine constante Grösse ist. Die Drehungen müssen, damit diese Schlüsse gezogen werden können, mit einer grösseren Genauigkeit bestimmt werden. Zur Erreichung dieser Genauigkeit ist auch die Prüfung der Beobachtungsmethode unumgänglich nothwendig. Der Einfluss der Beobachtungsfehler verdeckt nun diese Beziehungen. Da Righi keine Amplituden und Phasen berechnet, verlegt er den Schwerpunkt auf die Drehungen und bestimmt ausführlich die Zeichenänderungen. Auch werden der Haupteinfallswinkel des magnetisirten Eisens und der singuläre Einfallswinkel eingeführt. Diese gelten, wie schon § 16 bemerkt wurde, nur für eine bestimmte Polarisation des einfallenden Lichtes.

19. Die hier mitgetheilten Beobachtungen gestatten eine genaue Darstellung der magnetischen Reflexion, welche durch die Vergleichung mit der Theorie eine einfache Form erhält. Um dies deutlich hervortreten zu lassen, folgt eine Zusammenstellung der constanten Grössen und der Beziehungen zwischen diesen und den beobachteten, welche die metallische und magnetische Reflexion vollständig bestimmen.

Gewöhnliche Metallreflexion.	Magnetische Metallreflexion.
Jamin'sche Constanten: J = Haupteinfallswinkel. H = Hauptazimut.	Constanten der äquatorialen Reflexion: $\Theta = 1{,}5 \times 10^{-3}$, $S = 85^0$.[1]

Die zur Darstellung verwendeten Grössen:

Φ = Phasenunterschied des parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes.	Δ = Phase der magnetischen Lichtcomponente.

1) Θ ist das Verhältniss der beobachteten zur berechneten Amplitude, S der constante Unterschied zwischen der beobachteten und berechneten Phase.

f = Amplitude der reflectirten Componente, parallel zur Einfallsebene polarisirt.

h = Amplitude der reflectirten Componente senkrecht zur Einfallsebene polarisirt.

Cauchy'sche Formeln zur Berechnung des Amplitudenverhältnisses und des Phasenunterschieds für den Einfallswinkel α:

$$\operatorname{tg}\Phi = \sin(\tau+\omega)\operatorname{tg}\left\{2\operatorname{arctg}\frac{\sin^2\alpha}{\sigma\varrho\cos\alpha}\right\},$$

$$\cos\left(2\operatorname{arctg}\frac{h}{f}\right) = \cos(\tau+\omega)\sin\left\{2\operatorname{arctg}\frac{\sin^2\alpha}{\sigma\varrho\cos\alpha}\right\}.$$

Hülfsgrössen, bestimmt durch J und H: σ, τ.[1])

Hülfsgrössen, bestimmt durch J, H, α: ϱ, ω.[2])

Beobachtete Grössen:

Φ, $\frac{h}{f}$ = Azimut der wiederhergestellten Polarisation.

μ = Amplitude der magnetischen Lichtcomponente.

Formel zur Berechnung der Amplitude, der Form nach der Theorie entlehnt:

$$\mu_i = \mu_l = \frac{\sigma^3\sin\alpha}{\varrho\, p_1{}^2 p_4\cos^3\alpha}\,\Theta.$$

Formel zur Berechnung des Phasenunterschieds:

$$\Delta = \Delta_0 + S,$$

$$\Delta_0 = 3\tau - \omega + \frac{\pi}{2} - 2\delta_1 - \delta_4 - (\delta_2 - \delta_1).$$

Hülfsgrössen, bestimmt durch J, H, α: δ_1, δ_2, δ_4, p_1, p_4.[3])

Beobachtete Grössen:

$$\varphi_{ip}^{m(o)},\ \varphi_{ia}^{m(o)},\ \varphi_{lp}^{m(o)},\ \varphi_{la}^{m(o)}.$$

Beziehungen zwischen den beobachteten und berechneten Grössen siehe §§ 4, 5.

20. Wiewohl die Beziehung der Amplitude und Phase zum Einfallswinkel durch diese Beobachtungen fest-

---

1) σ und τ werden bestimmt durch:

$$2H = \tau + \omega, \quad -\cos 2J = \frac{\operatorname{tg}(\tau-\omega_J)}{\operatorname{tg}(\tau+\omega_J)}, \quad \varrho = \operatorname{tg} J\sqrt{\frac{\cos 2H}{\cos(\tau-\omega_J)}}.$$

2) ϱ und ω werden bestimmt durch:

$$\operatorname{ctg} 2\omega = \frac{\sigma^2}{\sin^2\alpha\sin 2\tau} - \operatorname{ctg} 2\tau, \quad \varrho^2\sin 2\omega = \frac{\sin^2\alpha\sin 2\tau}{\sigma^2}.$$

3) Die Formeln zur Berechnung diesen Grössen sind in § 17 angegeben.

gestellt ist, bleibt noch die stark ausgeprägte Dispersion, welche Righi zuerst angab und die ich bei meinen Beobachtungen bestätigt fand, zu untersuchen übrig.[1]) Weiter gibt die schon angeführte Theorie ein einfaches Verhältniss für die Amplitude der magnetischen Componente bei polarer und äquatorialer Reflexion, sodass sie auch in dieser Richtung geprüft werden kann.

Diese Untersuchung ist ausgeführt im physikalischen Laboratorium der Universität zu Leiden. Ich kann es nicht unterlassen, dem Director, Hrn. Prof. H. Kamerlingh Onnes, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse, welches er dem Fortgange derselben widmete, und für die vielen Hülfsmittel, welche zu meiner Verfügung gestellt wurden.

1) Es ist bemerkenswerth, dass der dunkle Streifen im Analysatorfelde nie die geringste Färbung zeigte.

VII. *Ueber die Messung der Dielectricitätsconstante mittelst Hertz'scher Schwingungen;*[1] *von Ernst Lecher.*

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die von Maxwell geforderte Uebereinstimmung zwischen der Dielectricitätsconstante und dem Quadrate der Brechungsexponenten in der Mehrzahl der Fälle nicht stattfindet, dass daher, wenn man an der Richtigkeit der Maxwell'schen Theorie festhalten will, noch störende Nebenerscheinungen bei der gewöhnlich als Dielectricitätsconstante gemessenen Grösse auftreten. Während bei vollkommenen Isolatoren — deren Anzahl aber eine sehr kleine ist — die Uebereinstimmung noch eher befriedigen könnte, sind die Abweichungen bei minder guten Isolatoren sehr beträchtlich. Nun hat Schiller[2]) gezeigt, dass für einige Substanzen bei einer sehr kurzen Ladungszeit die Dielectricitätsconstanten sich mehr der Maxwell'schen Forderung nähern als bei Versuchen mit statischer Electricität. Ebenso scheint auch aus den Versuchen und Ueberlegungen von E. Cohn und L. Arons[3]) ein Anwachsen der Dielectricitätsconstanten mit der Ladungsdauer sich zu ergeben. Es liegt daher die Idee sehr nahe, dass nur bei äusserst kurzen Ladungszeiten die Uebereinstimmung zutrifft.

Von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, hat J. J. Thomson[4]) einige Dielectricitätsconstanten mit Hülfe der Hertz'schen Schwingungen gemessen. Ich habe nun — ohne Kenntniss der Thomson'schen Arbeit — fast identische Versuche angestellt. Da aber meine Resultate von denen Thomson's abweichen, so erlaube ich mir, dieselben hier mitzutheilen.

1) Im Auszuge vom Herrn Verfasser mitgetheilt aus Wien. Ber. **99.** p. 480. 1890.

2) Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 535. 1874.

3) E. Cohn u. L. Arons, Wied. Ann. **28.** p. 454. 1886 u. **33.** p. 13. 1888.

4) J. J. Thomson, Proc. Lond. Roy. Soc. **46.** p. 292. 1889.

Ich fand nämlich, dass bei vier Substanzen, welche ich untersuchte, die Dielectricitätsconstante, in der einfachen und nächstliegenden Weise aus der Capacität berechnet, bei kürzeren Ladungszeiten nicht nur nicht sank, sondern bei Hertz'schen Schwingungen sogar grösser wurde.

Wenn ich den Ausdruck „Dielectricitätsconstante" gebrauche, so ist dies eigentlich nicht richtig. Ich habe nämlich immer nur Capacitäten miteinander verglichen, wobei entweder Luft oder die zu untersuchende Substanz zwischen den beiden Platten sich befand. Es wurden also bei den von mir gefundenen Resultaten neben der Dielectricitätswirkung auch die Leitung, Rückstandsbildung und sonstige unbekannte Fehler in die Messung einbezogen. Man hätte nun erwarten können, dass diese Nebenumstände: Leitung, etc., bei den raschen Ladungen der Hertz'schen Schwingung schon ganz eliminirt seien; es zeigt sich aber, dass selbst bei so ungemein kurzen Ladungszeiten diese Nebenumstände immer noch, und zwar in sogar stärkerem Maasse den wirklichen Werth der Dielectricitätsconstante vergrössern, vorausgesetzt natürlich, dass überhaupt die Anschauungen von Maxwell maassgebend sind.

Ich habe zwei feste Körper, Hartgummi und Glas, und zwei Flüssigkeiten, Petroleum und Wasser, mittelst dreier verschiedener Methoden untersucht. Die Ladungszeit betrug:

$$0{,}5,\quad 0{,}0_3 5 \text{ und } 0{,}0_7 3 \text{ Secunden.}$$

Versuche mit Hertz'schen Schwingungen.

Eine nähere Untersuchung aller Bedingungen, welche in dieser Methode zur Geltung gelangen, habe ich in der bereits veröffentlichten Abhandlung: „Studie über electrische Resonanzerscheinungen"[1]) geschildert. Es wurde bei gegenwärtiger Arbeit genau derselbe Apparat angewendet. In zwei parallelen Drähten (Fig. 1), st und $s't'$, von je 1122 cm Länge (in der Figur stückweise gezeichnet) und einer gegenseitigen Entfernung von 31 cm werden in bekannter Weise electrische Oscillationen durch oscillatorische Ladung der

1) E. Lecher, Wied. Ann. **91.** p. 850. 1890. Wien. Ber. **99.** p. 340. 1890.

Condensatoren AB und $A'B'$ mittelst des Funkens F erzeugt. Von den Enden der beiden Hauptdrähte t und t' führen zwei weiche Kupferdrähte von je 69,7 cm Länge zu zwei kreisförmigen Condensatorplatten ($R = 9{,}68$ cm); die

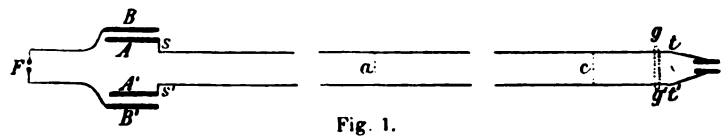


Fig. 1.

letzteren können mit Hülfe einer Mikrometerschraube parallel verschoben werden. Durch Ueberbrückung der Hauptdrähte an bestimmten Stellen kommt die luftleere Glasröhre GG' zum Leuchten. Jede Veränderung der Capacität am Ende der Drähte verschiebt den Schwingungsbauch; man muss daher die Querbrücke an eine andere Stelle bringen, damit die Röhre wieder aufleuchte.

Ich habe nun zunächst die Wellenlänge einiger Schwingungen, wenn nur Luft zwischen den Condensatorplatten war, sehr genau gemessen. Hierauf wurden die Condensatorscheiben auseinander geschraubt und die zu untersuchende Substanz zwischen dieselben geschoben. Durch einige flüchtige Vorversuche wurde die ungefähre Abhängigkeit des Schwingungsbauches von der Entfernung der Platten bestimmt und dann für eine oder zwei der zuerst gefundene Entfernungen neuerdings die Lage des Schwingungsbauches möglichst genau bestimmt. Es war somit schliesslich in den beiden Fällen, die ich verglich, die Hauptschwingung die gleiche: die Ueberbrückung genau an derselben Stelle; nur die Entfernung der Condensatorplatten an den Drahtenden war eine verschiedene, je nachdem Luft oder die untersuchte Substanz zwischen denselben sich befand. Da nun in beiden Fällen, bis auf die Capacitäten am Ende, Alles absolut gleich blieb, so setzte ich auch diese Capacitäten einander gleich und konnte sohin in einfacher Weise die Dielectricitätsconstante der untersuchten Substanz (oder genauer nur dasjenige, dem man oft fälschlich diesen Namen gibt) berechnen.

Wenn Luft zwischen den Condensatorplatten war, ergab sich entsprechend den Entfernungen der Platten von:

0,791, 0,830, 0,870 .... 1,146, 1,186, 1,227, 1,266, 1,324, 1,360 cm

als Entfernung des Schwingungsbauches *a* vom Drahtanfange im Mittel:

641,48, 633,68, 629,18 .... 592,74, 586,72, 583,84, 580,35, 573,65, 570,54 cm

und ferner entsprechend einer Condensatordicke von:

1,146, 1,186, 1,227, 1,266 cm

als Entfernung des Schwingungsbauches *c* vom Drahtanfange im Mittel:

1045,74, 1043,70, 1041,73, 1038,64 cm.

Die Bedeutung von *a* und *c* ist dieselbe, wie die in meiner oben citirten Arbeit über electrische Resonanz. Die betreffenden Wellenlängen verhalten sich wie 1 zu 2. Für je eine Condensatordistanz sind 10 Einstellungen der Querbrücke gemacht worden. Nach jeder Messung wurde die Querbrücke von einem Gehülfen soweit verschoben, bis die Röhre ganz dunkel wurde, so dass jede neue Einstellung durch äusserst vorsichtiges Gleiten der Querbrücke längs den Drähten immer wieder erst von Neuem gefunden wurde. Trotzdem betragen die höchsten Schwankungen 5—6 cm, gewöhnlich aber noch weniger. Bei 1800 Einstellungen, welche ich im Ganzen gemessen, war nur dreimal eine Abweichung vom Mittel um 5 cm als äusserster Fehler constatirt.[1])

Nach diesen Zahlen habe ich drei Curven gezeichnet und getrachtet, nach Einschiebung der zu untersuchenden Substanz den neuen Schwingungsbauch innerhalb der eben gefundenen Grenzen unterzubringen, was durch eine entsprechende Verschiebung der Condensatorplatten leicht gelingt.

Hartgummi. Wenn zwischen den Condensatorscheiben eine Hartgummiplatte, 0,7164 cm dick, sich befand, erhielt ich entsprechend den Distanzen der Condensatorplatten von 1,266 und 1,701 cm für den Schwingungsbauch *a* die Lage von 641,63 und 585,46 cm; für den Schwingungsbauch *c* entsprechend einer Condensatordicke von 1,701 die Lage 1040,42 cm.

Die Dicke der Hartgummiplatte wurde mit Hülfe einer

1) Einige der Originalmessungen sind ausführlich mitgetheilt in Wien. Ber. 99. p. 483—486. 1890.

eigens zu diesem Zwecke construirten Mikrometerschraube, welche in einem Messingrahmen befestigt war, gemessen. Dieser Messingrahmen ist so gross, dass die Schraube an alle Stellen des Dielectricums gebracht werden konnte. Der Hartgummi wurde innerhalb des Bezirks, der zwischen den Condensatorplatten lag, in Quadrate getheilt und die Dicke an den Ecken dieser Quadrate gemessen. Die obige Zahl ist das Mittel aus Messungen an 20 verschiedenen Stellen, und es ist dieser mathematische Mittelwerth, wie schon Boltzmann[1]) gezeigt, gewiss auch, innerhalb der Fehlergrenze, der hier in Betracht kommende electrische Mittelwerth.

Der erste der jetzt gefundenen Schwingungsbäuche, 641,63 cm, entspricht aus erwähnter Curve einer Entfernung der Condensatorplatten von 0,791 cm für den Fall, wo Luft zwischen denselben sich befand. Es ist daher die Capacität des Condensators bei einer Entfernung von 0,791 cm, wenn Luft zwischen den Platten ist, ebenso gross, wie bei einer Entfernung von 1,266 cm, wenn die Hartgummiplatte sich dazwischen befindet. Die Differenz 0,475 entspricht der Zunahme der Condensatordicke infolge der Einschiebung der Hartgummiplatte.

Für die Lage des zweiten gemessenen Schwingungsbauches von 585,46 cm hatten wir beim Luftcondensator eine Dicke von 1,205, während nach Einschiebung der Hartgummiplatte dieselbe 1,701 war. Die Differenz ist 0,495.

Für den dritten Schwingungsbauch, 1040,92 cm, endlich hatten wir bei Luft eine Plattendistanz von 1,234. Die Differenz ist hier 0,467.

Diese drei Differenzen 0,475, 0,495 und 0,467 sollten eigentlich gleich sein. Da die Abweichung weder hier noch in späteren Fällen irgend welche Regelmässigkeit zeigt; da sie für den Schwingungsbauch a und für den Schwingungsbauch c, welch' letzterer einer doppelt so raschen Schwingung entspricht, bald grössere, bald kleinere Werthe ergibt; da sie endlich auch in keinerlei regelmässigem Zusammenhange mit der Entfernung der Condensatorscheiben zu stehen

1) Boltzmann. Pogg. Ann. **151**. p. 568. 1874.

scheint, so dürften obige Differenzen durch Fehler in den Messungen entstanden sein, und zwar in erster Reihe infolge der Schwierigkeit, die Condensatorplatten parallel zu verschieben. Es wäre aber trotzdem die Uebereinstimmung derselben eine ziemlich befriedigende; sie wird aber selbstverständlich immer schlechter, wenn wir zur wirklichen Berechnung der Dielectricitätsconstante übergehen, und es fällt hierbei die Abweichung um so grösser aus, je grösser die gemessene Dielectricitätsconstante ist. Ich nehme hier und in allen folgenden Fällen das Mittel dieser Differenzen und berechne mit demselben die Dielectricitätsconstante.

Das Mittel obiger drei Messungen ist 0,479 cm. Es wird dann der so berechnete Werth von der Dicke des Dielectricums (0,716) abgezogen, die Differenz (0,237) in das Dielectricum hineindividirt und der Quotient ergibt die Dielectricitätsconstante. Für Hartgummi erhalte ich auf diese Weise 3,01 als Werth der Dielectricitätsconstante bei so kurzen Ladungsdauern, welche nach Hundertmilliontel Secunden zählen. Die halbe Wellenlänge der kürzeren Schwingung c beträgt ca. 1000 cm.

Glas. Wenn zwischen den Condensatorplatten eine Glasscheibe, 0,8797 cm dick, sich befand, erhielt ich entsprechend den Plattendistanzen 1,582 und 1,954 cm für a die Lage 634,57 und 587,54; hingegen entsprechend der Plattendistanz 1,954 cm für c die Entfernung 1042,74 cm.

Diese Zahlen benützte ich in derselben Weise wie die früheren. Die Entfernung der Condensatorscheiben voneinander differirt, je nachdem die Glasplatte eingeschoben war oder nicht, um 0,758, 0,767 und 0,753 cm. Für die Dielectricitätsconstante findet sich ein Werth von 7,31.

Petroleum. Um die Flüssigkeitsschicht zwischen die Condensatorscheiben zu bringen, nahm ich einen Holzring, dessen innere Lichte im Durchmesser 14 cm betrug. Beiderseits wurden zwei dünne Glasplatten angeklebt und so ein scheibenförmiger Hohlraum zur Aufnahme der Flüssigkeit hergestellt. Die Dicke des ganzen Systems wurde an 30 Stellen gemessen, aber erst nach Einfüllung der Flüssigkeit,

um auch die durch den Druck derselben hervorgerufene Ausbauchung in die Messung einzubeziehen. Vorerst wurden die beiden anzuklebenden Glasscheiben gleichfalls an 30 Stellen gemessen und hierdurch die Flüssigkeitsdicke genau bestimmt.

Wenn die beiden Glasplatten, 0,4338 cm dick, zwischen den 1,590 cm geöffneten Condensatorplatten sich befanden, lag der Schwingungsbauch *a* 583,93 cm vom Drahtanfange entfernt; der gleiche Schwingungsbauch entsprach nach den Messungen p. 145 dem Luftcondensator von 1,223 cm Dicke. Die Differenz betrug 0,367. Man erhält dann für die Dielectricitätsconstante des hier verwendeten Glases (Solinglas) 6,50, welcher Werth jedoch weniger genau sein dürfte als die anderen in dieser Arbeit angegebenen, weil die Glasscheiben zu dünn waren.

Um die Dielectricitätsconstante des Petroleums zu erhalten, habe ich zunächst für den Schwingungsbauch 571,93, wenn Petroleum und zwei Glasscheiben zwischen den Condensatorplatten waren, eine Distanz von 2,848 cm und, wenn nur Luft dazwischen war (nach p. 145), von 1,348 cm. Die Differenz dieser Zahlen, 1,500, muss noch um 0,367 vermindert werden, welche Zahl, wie oben gezeigt, die Differenz für die zwei Glasscheiben bedeutet. Nach Wegnahme des 1,9272 cm dicken Petroleums allein (fictiv, die Glasscheiben blieben drinnen) müsste ich die Condensatorplatten um 1,133 cm zusammenschieben und erhalte somit als Dielectricitätsconstante des Petroleums 2,42.

Das hier verwendete Petroleum war die gewöhnliche, zum Brennen käufliche Flüssigkeit und enthielt etwas Wasser.

Wasser. Wenn ich in den Holzring destillirtes Wasser (Dicke des Wassers allein = 1,9342 cm) gab, erhielt ich bei einem Condensatorplattenabstand von 3,160 cm als Schwingungsbauch *a* die Lage 635,47 cm.

Die Differenz, ebenso behandelt wie bei Petroleum, gibt hier 1,953 cm für eine Dicke des Dielectricums von 1,934 cm. Es ist also der Beobachtungsfehler schon zu gross; wollte ich aber auch hier ebenso wie vorhin die Dielectricitätsconstante berechnen, so wäre dieselbe für Wasser unendlich.

Versuche mit Ruhmkorff-Schwingungen.

Zur Bestimmung der Dielectricitätsconstante mittelst Ruhmkorff'scher Schwingungen habe ich ein Verfahren angewendet, welches sehr bequem und einfach ist und eine recht genaue Messung ermöglicht. Diese Methode ist in mancher Beziehung der von Gordon[1]) angewendeten ähnlich, ist aber viel einfacher als die letztere. Der eine Pol eines kleinen Inductionsapparates R (Fig. 2) ist zur Erde abgeleitet; vom zweiten Pol geht eine Leitung über r zum Condensator C, die zweite zum Vergleichscondensator E. Die beiden anderen Platten dieser Condensatoren, C' und E', sind mittelst zweier paralleler Drähte mit den beiden Quadranten q und q' eines Quadrant-Electrometers verbunden. Die Lemniscate l des Electrometers ist zur Erde abgeleitet. Die Wirkung dieser Anordnung ist unmittelbar ersichtlich. Sind die beiden Condensatoren gleich, so werden die beiden Quadranten in gleicher Weise abwechselnd geladen und die Nadel bleibt in Ruhe. Ist der eine Condensator kräftiger, so erfolgt augenblicklich ein Ausschlag der Lemniscate nach dem betreffenden Quadranten.

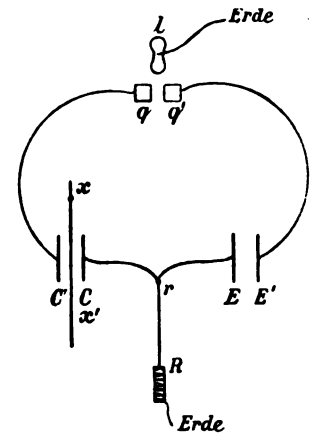


Fig. 2.

Zunächst wurde nun die zu untersuchende Platte xx' zwischen die Scheiben des einen Condensators CC' gebracht und der andere EE' (ein gewöhnlicher Kohlrausch'scher Plattencondensator) ungefähr eingestellt. Die schliessliche Einstellung erfolgte durch die Mikrometerschraube des Con-

1) G. Wiedemann, Electricität 2. p. 38. 1883. — Nachdem diese Arbeit bereits der Wiener Academie am 16. Mai 1890 überreicht war, erschien die — somit gleichzeitige — Abhandlung von Donle, Wied. Ann. 40. p. 307. 1890. Unsere Methoden sind fast identisch, nur setze ich an Stelle des Electrodynamometers ein Electrometer, was mir in mehreren Punkten vortheilhafter und einfacher scheint.

densators CC', desselben, den ich bei den Versuchen des vorigen Abschnittes verwendet habe. Die Ablesungen der Electrometerausschläge geschahen mit Hülfe eines Fernrohres.

Diese Methode ist von einer überraschenden Empfindlichkeit; die Einstellungen sind sehr leicht auszuführen und auch eventuelle störende Einflüsse durch das rasche Auftreten der Wirkung leicht zu erkennen: Das Aufheben einer Hand, das Vorübergehen einer Person bringt momentan einen Ausschlag hervor.[1])

War die Einstellung mit dem zwischengeschobenen Dielectricum xx' bewerkstelligt, so wurde xx' entfernt und sodann — ohne geringste Veränderung an EE' — die Platte CC' so weit genähert, bis das Spiegelbild wieder auf Null zurückgekehrt war.

In folgender Tabelle sind die Messungen zusammengestellt. Die Zahlen geben die Distanz der Condensatorplatten in cm, wenn in obiger Weise die Capacität gleich gehalten wird.

	Hartgummi (0,7164 cm)		Glasplatte (0,8797 cm)		Petroleum + zwei Glaspl. (1,9272 + 0,4338 cm)		Wasser + zwei Glaspl. (1,9342 + 0,4338 cm)		Zwei Glasplatten (0,4338 cm)	
Mit Dielectricum . .	2,1610	1,6090	2,6278	2,0325	3,6590	3,6560	4,2100	4,0035	1,8834	1,924(
Mit Luft .	1,5785	1,0249	1,7240	1,1285	1,8120	1,8240	1,3410	1,1200	1,4401	1,485(
Differenz .	0,5825	0,5841	0,9038	0,9040	1,8470	1,8320	2,8690	2,8835	0,4433	0,4381

Man erhält dann für die Dielectricitätsconstante von:

Spiegelglas	Solinglas	Hartgummi	Petroleum	Wasser
5,34	5,09	2,81	2,35	∞

Diese Zahlen sind — abgesehen von den Fehlern in

1) Ich möchte nebenbei bemerken, dass, wenn man an C' oder an E' Capacitäten anhängt, die Aenderung in der Einstellung eine bedeutende ist; dass hingegen das Einschalten einer Spule in die Leitung, welche von C' oder E' zu den Quadranten führt, weniger ausgibt. Das Selbstpotential der Inductionsrolle ist eben ein sehr grosses, die Capacitäten hingegen verhältnissmässig klein. Auf den störenden Einfluss, welcher infolge einer Dämpfung der Schwingung durch das Einschieben der Platten geschieht, werde ich noch zurückkommen.

der Methode — genauer als die des vorhergehenden Abschnittes; am wenigsten stimmen die einzelnen Messungen der nächsten Methode.

Versuche mit einer statischen Ladung.

Die Anordnung ist genau so wie die in Fig. 2 des vorigen Abschnittes, nur wird an Stelle des Inductoriums eine kleine Influenzmaschine gebracht. Die Pole werden nur auf 0,05 cm geöffnet, sodass die überspringenden Funken und die Potentialdifferenzen ganz minimale sind. Der eine Pol ist zur Erde abgeleitet, der andere Pol wird dann rasch durch etwa 0,5 Secunden mit dem Punkte r in Verbindung gebracht. Im übrigen erfolgt die Einstellung und Vergleichung der beiden Condensatoren genau so wie früher.

Für Wasser und Petroleum konnte ich hier keine Messung gewinnen, weil in diesem Falle xx' wie ein zur Erde abgeleiteter Schirm wirkte. Ich musste, um hier die Lemniscate auf Null zu bringen, mit E' in unendliche Entfernung von E gehen. Es machte sich die geringe Spur Wasser, die das Petroleum enthielt, und die dadurch verursachte Ableitung in so auffälliger Weise geltend.

Für die übrigen Substanzen gibt folgende Tabelle die Messungen:

	Hartgummi (0,7164 cm)		Glasplatte (0,8797 cm)		Zwei Glasplatten (0,4338 cm)	
Mit Dielectricum	1,5820	2,0640	2,4885	1,9820	1,8631	1,9942
Mit Luft	1,0090	1,4863	1,6150	1,1062	1,4330	1,5638
Differenz	0,5730	0,5777	0,8735	0,8758	0,4301	0,4304

Als Dielectricitätsconstanten erhält man:

für Spiegelglas	Solinglas	Hartgummi
4,67	4,64	2,64

Zusammenstellung der Resultate.

Eine Zusammenstellung der nach den drei Methoden, die alle auf Anwendung hoher Spannungen basiren, erzielten Resultate ergibt Nachstehendes:

Ladungszeit in Secunden	Dielectricitätsconstante von				
	Spiegelglas 0,8797 cm	Solinglas 0,4338 cm	Hartgummi 0,7164 cm	Petroleum 1,9272 cm	Wasser 1,9342 cm
0,5	4,67	4,64	2,64	Nicht gemessen	
$0,0_85$	5,34	5,09	2,81	2,35	∞
$0,0_73$	7,31	6,50	3,01	2,42	∞

Die Dielectricitätsconstante wird bei raschen Schwingungen, wenn wir dieselbe — wie in vorliegender Arbeit und wie dies auch J. J. Thomson gethan — einfach aus der Capacität berechnen, nicht nur nicht kleiner, sondern sie wächst sogar erheblich. Wir haben diese Erscheinung bei sämmtlichen untersuchten Substanzen gefunden und es sind die Differenzen entschieden zu gross, als dass man annehmen dürfte, dieselben rührten von nebensächlichen Fehlerquellen her. Ich meine daher im Gegensatze zu J. J. Thomson, dass man auch mit Hülfe der Hertz'schen Schwingungen der wahren Dielectricitätsconstante im allgemeinen nicht näher kommen wird.

Für die Schwingungsdauer gilt mit Vernachlässigung einiger hier nicht in Betracht kommender Grössen die Formel:

$$T^2 = p\,c\,(\lambda^2 + \pi^2),$$

wo p das Selbstpotential, c die Capacität und λ die Dämpfung der Schwingung bezeichnet. Diese Dämpfung λ wird bei raschen Schwingungen immer grösser und es wäre nicht unmöglich, dass bei unserer Hertz'schen Schwingung die durch die Dämpfung hervorgerufene Verzögerung der Schwingungsdauer die Hauptursache der eben constatirten Vergrösserung der Dielectricitätsconstante wäre. Die Vorgänge im Dielectricum sind jedoch bei so raschen Schwingungen jedenfalls zu complicirter Natur, als dass ich diese Erklärung für das Ansteigen der Dielectricitätsconstante bei raschen Schwingungen als sicher aussprechen wollte.[1])

1) Dass die Erscheinungen nicht so einfach sind und dass man in manchen Fällen, zu welchen auch die Messungen von J. J. Thomson zu zählen wären, durch die Hertz'schen Schwingungen auch eine Abnahme der Dielectricitätsconstante herausbekommen kann, zeigt folgender Versuch:

Es dürfte nun wohl für die meisten Substanzen ein ähnliches Wachsen der Dielectricitätsconstante, wie ich es bei den von mir untersuchten Körpern gefunden habe, zu erwarten sein, und es scheint mir das Experimentiren mit langsamen Schwingungen eher Aussicht auf Erfolg zu haben, da man dann, wie dies Schiller oder Cohn und Arons versucht, die Nebenerscheinungen experimentell leichter trennen und gesondert zur Beobachtung bringen kann.

Phys. Cabinet der Univ. Wien, Mai 1890.

Die Condensatorplatten sind auf ca. 28 cm Distanz geöffnet und zwischen dieselben ein Wassertrog von 27 cm Länge gestellt. Die Capacität dieses Condensators ist, nach meiner Methode mit Ruhmkorff'schen Schwingungen gemessen, ganz gleich, ob das Gefäss destillirtes Wasser oder aber Wasser mit 10 Proc. Schwefelsäure enthielt. Bei den Hertz'schen Schwingungen hingegen wirkte das destillirte Wasser, in dieser grossen Ausdehnung angewandt, so, als ob es eine Dielectricitätsconstante von etwa 300 hätte. Giesst man aber nur einige Tropfen Schwefelsäure dazu, so hört die Schwingung ganz auf oder ist wenigstens nach meiner Methode nicht mehr sichtbar. Es wäre das Zwischenstellen so dicker Schichten insofern von Vortheil, als man die grossen Dielectricitätsconstanten nicht mit Luft, sondern mit der Dielectricitätsconstante ∞ vergleicht. Leider lässt sich aber dieses Verfahren bei Hertz'schen Schwingungen nicht unmittelbar anwenden, weil die Einschaltung eines 27 cm langen Leiters die Länge der Schwingungsbahn zu merklich verändert.

VIII. *Ueber stehende electrische Wellen in Drähten und deren Messung; von Heinrich Rubens.*

(Hierzu Taf. I.)

Die Herren Sarasin und de la Rive[1]) haben den Nachweis geliefert, dass die Anwendung Hertz'scher Resonatoren[2]) zur Bestimmung der Wellenlänge electrischer Schwingungen nicht ohne weiteres zulässig ist. Dagegen ist es Hrn. E. Lecher[3]) gelungen, durch Beobachtung von Resonanzerscheinungen anderer Art mit Hülfe der Geissler'schen Röhre die Länge stehender electrischer Wellen in einwurfsfreier Weise zu ermitteln.

Es ist der Zweck der nachstehenden Mittheilung, über eine Methode zu berichten, welche es möglich macht, nicht nur die Länge, sondern auch Schwingungsform und Amplitude stehender electrischer Wellen mit grosser Schärfe festzustellen.

Im 40. Bande dieser Annalen habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Ritter[4]) den Nachweis geliefert, dass das von Hrn. A. Paalzow[5]) und mir construirte Dynamobolometer in hohem Grade dazu geeignet ist, electrische Schwingungen von kurzer Periode zu messen. Die sich daran anschliessenden Messungen befassten sich mit der Wiederholung der Hertz'schen Hohlspiegelversuche, insbesondere mit der Untersuchung des Einflusses, welchen parallele Drahtgitter auf electrische Schwingungen ausüben.

Weitere Versuche haben nun gezeigt, dass die nämliche Methode mit einigen Modificationen, wie sie durch die neuen

1) E. Sarasin u. L. de la Rive, Arch. des sc. phys. et nat. **23.** p. 113. 1890.

2) H. Hertz, Wied. Ann. **34.** p. 551. 1888.

3) E. Lecher, Wien. Ber. **99.** p. 1, auch Wied. Ann. **41.** p. 850. 1890.

4) H. Rubens u. R. Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 55. 1890.

5) A. Paalzow u. H. Rubens, Wied. Ann. **37.** p. 769. 1890.

Versuchsbedingungen gefordert werden, auch im Stande ist, über die räumliche Vertheilung der Energie in electrisch schwingenden Drähten Auskunft zu geben.

Eine genaue Beschreibung des Bolometers sowie der Beobachtungsmethode findet sich in den beiden unter (4) und (5) citirten Arbeiten. Ich werde mich daher vorkommendenfalls mit Hinweisen auf diese Abhandlungen begnügen.

Zur Erregung der electrischen Oscillationen diente nach Vorschrift des Hrn. Hertz ein grösseres Inductorium R (Fig. 1) und ein primärer Leiter, bestehend aus den üblichen zwei quadratischen Metallplatten A und B von 40 cm Seite, verbunden durch einen geradlinigen Draht rs von variabler Länge, in dessen Mitte sich eine mit Polkugeln versehene Funkenstrecke C befand, bei welcher die Zuleitungsdrähte vom Inductorium einmündeten. Den Platten A und B des primären Leiters gegenüber befanden sich zwei kleine Metallplatten D und E von 10 cm Seite, von deren Mitten die beiden Drähte l und m ausgingen, in welchen stehende Wellen erregt werden sollten. Von den Platten D und E aus führten diese Drähte erst ca. 83 cm aufwärts zu den Punkten F und G und von da ab in einem Abstand von 8 cm parallel in gerader Linie 570 cm in den Raum hinaus. Ihr Ende wurde wieder durch kleine Metallplatten (H und J) gebildet.

Will man das Bolometer zur Messung der an einzelnen Stellen der Drähte herrschenden Energie verwenden, so ist leicht einzusehen, dass dies nicht in der Weise geschehen darf, dass man die betreffenden Drahtstellen mit dem Bolometer in leitende Verbindung bringt. Die dadurch hervorgerufene Vermehrung der Capacität würde der Schwingung ohne Zweifel einen ganz anderen Charakter geben. Die Drähte der Bolometerleitung müssen daher in einer solchen Entfernung von den electrisch oscillirenden Drähten endigen, dass einerseits die dadurch verursachte Zunahme der Capacität die Schwingung nicht merklich beeinflusst, andererseits aber die Wirkung auf die Bolometerleitung noch ausreicht, um im Bolometer messbare Erwärmungen hervorzubringen. Nach mannigfachen Versuchen fand ich, dass die folgende Vorrichtung diesen beiden Bedingungen genügt.

Ueber die beiden Drähte *l* und *m* wurden zwei ca. 5 cm lange Stücke eines dickwandigen Capillarrohres aus Glas geschoben, an welche die Enden der Bolometerleitung nach einmaliger Umwindung durch Siegellack befestigt wurden. Es wurden so zwei kleine Leydener Flaschen von ausserordentlich geringer Capacität gebildet. Durch electrostatische Induction wurde die Oscillation der „inneren Belegung", d. h. der Drähte *l* resp. *m*, auf die „äussere Belegung", d. i. auf den Bolometerdraht übertragen. Um eine gleichmässige Verschiebung der beiden „Flaschen" auf den frei ausgespannten Drähten zu bewirken, wurden sie durch ein Querholz starr miteinander verbunden. Die Lage dieses Schlittens konnte an einem zwischen den Drähten aufgespannten Bandmaass abgelesen werden.

Eine Abbildung des Schlittens findet sich in Fig. 2. *l* und *m* bedeuten wie in Fig. 1 die electrisch schwingenden Drähte; *a* und *b* die kleinen Leydener Flaschen; *c* ist das Querholz, *d* und *e* die Zuleitungsdrähte zum Bolometerwiderstand.

Zwei weitere kleine Leydener Flaschen (*p* und *q*), der Construction nach mit den eben beschriebenen fast identisch, nur von grösserer Capacität, befanden sich ständig an den Enden der Drähte *l* und *m*, nämlich bei *J* und *H* (Fig. 1). Durch Umlegen einer Wippe konnte der Beobachter jederzeit statt der beweglichen diese festliegenden Flaschen mit dem Bolometerwiderstand in Verbindung bringen. Man erreichte dadurch einen doppelten Vortheil.

Einmal war es möglich, mit Hülfe dieser festen Flaschen den Nachweis zu führen, dass die Capacität der beweglichen zu klein ist, um die Schwingung der Drähte merklich zu beeinflussen. Man fand nämlich, dass die Energie am Ende der Drähte von der Stellung des Schlittens vollkommen unabhängig ist. Dies ist durchaus nicht mehr der Fall, wenn man die Capacität der beweglichen Flaschen künstlich vergrössert, indem man z. B. statt des $^1/_2$ mm breiten Drahtes einen ca. 20 mm breiten Blechstreifen als äussere Belegung um die Capillarröhren legt. Man erhält dann je nach der Stellung des Schlittens sehr verschiedene Werthe für die Intensität der Schwingung am Ende.

Zweitens aber gestattet jene Vorrichtung jederzeit ein Urtheil zu fällen über die Constanz der Schwingung während einer jeden Versuchsreihe, welche mit wanderndem Schlitten ausgeführt wurde. Praktisch wurde diese Controle in der Weise gehandhabt, dass nach einer gewissen Anzahl (gewöhnlich 5) Beobachtungen der Energie an verschiedenen Stellen der Drähte l und m mit Hülfe der beweglichen Flaschen die Wippe umgelegt und eine Beobachtung der Energie am Ende mittelst der festen Flaschen vorgenommen wurde. Differirte der hierbei gefundene Werth wesentlich von dem zu Beginn der Versuchsreihe erhaltenen, so wurde diese nicht weiter fortgesetzt und als unbrauchbar angesehen. Die in diese Mittheilung aufgenommenen Versuchsreihen sind daher sämmtlich bei befriedigender Constanz der primären Schwingung ausgeführt.

Das angewandte Bolometer[1]) unterscheidet sich wesentlich in keiner Weise von dem in Gemeinschaft mit Hrn. R. Ritter benutzten Instrumente. Ich möchte daher nur erwähnen, dass es mir gelungen ist, die Stromempfindlichkeit desselben durch Anwendung eines weit feineren Eisendrahtes[2]) als Material für die Bolometerwiderstände noch bedeutend zu erhöhen. Diesem Umstand und der ausserordentlichen Empfindlichkeit meines bereits in der citirten Abhandlung erwähnten Thomson'schen Galvanometers ist es zu danken, dass die ganze Untersuchung mit sehr schwachem Hülfsstrom ausgeführt werden konnte. Diesen, d. i. den Strom für die Wheatstone'sche Brücke, lieferte ein Accumulator, in dessen Stromkreis 30—100 Ohm Widerstand eingeschaltet wurden; die Constanz dieser Stromquelle bewährte sich vortrefflich. Infolge der geringen Intensität und Constanz des Hülfsstromes waren die Schwankungen des Nullpunktes ausserordentlich gering. Die Temperaturempfindlichkeit des Bolometers betrug bei den meisten Ver-

1) Das Bolometer wird zu meiner vollen Zufriedenheit von Hrn. Mechaniker Nöhden im hiesigen Institut angefertigt.

2) Der früher verwendete Eisendraht hatte einen Radius von $r = 0{,}035$ und besass einen Temperaturcoëfficienten $k = 0{,}00514$. Für den neu eingezogenen ergab sich $r = 0{,}023$ und $k = 0{,}00603$, also hinsichtlich der zu erwartenden Stromempfindlichkeit erheblich günstigere Werthe.

suchen nicht mehr als $0{,}0001^0$ per Millimeter Ausschlag und wurde nur in einigen Fällen bis auf $0{,}0_4 3^0$ gesteigert, ein Empfindlichkeitsgrad, den ich reichlich noch um das Fünffache hätte übertreffen können.[1])

Versuche.

Wenn man in der oben beschriebenen Weise mit Hülfe des Bolometers und der beweglichen Flaschen die Energie an einer Reihe von äquidistanten Stellen der Drähte in Form von Galvanometerausschlägen misst, die an dem Bandmaass abgelesenen Entfernungen d des Schlittens vom Nullpunkte als Abscissen, die Ausschläge σ als Ordinaten aufträgt, so erhält man Curven von deutlich ausgesprochenem Wellencharakter, jedoch im allgemeinen geringer Regelmässigkeit der Form. Aendert man jedoch die Drahtlänge (rs Fig. 1) des primären Leiters derart, dass man von der Länge 0 beginnend zu grösseren Werthen fortschreitet, so findet man, dass die Curven immer ausgeprägter und regelmässiger werden. Bei einer Drahtlänge von ca. 60 cm ergeben sich die besten und regelmässigsten Curven. Ueberschreitet man diesen Werth, so verlieren sie wieder an Deutlichkeit.

Ich möchte hieraus den Schluss ziehen, dass für eine Drahtlänge des primären Leiters von 60 cm zwischen den Schwingungen der Drähte l und m und derjenigen des primären Leiters Resonanz stattfindet. In Fig. 3 sind die Ergebnisse einer unter diesen Bedingungen beobachteten Versuchsreihe in der oben beschriebenen Weise graphisch dargestellt. Die als Abscissen aufgetragenen, am Bandmaass abgelesenen Drahtlängen von l resp. m sind hier wie in allen folgenden Darstellungen von F resp. G (Fig. 1) an gerechnet. Man beobachtet in Fig. 3 zwei stark ausgesprochene Minima (Knoten), das eine bei $l = 50$, das andere bei $l = 465$ cm. Die halbe Wellenlänge beträgt somit 415 cm. Eine Berechnung der zugehörigen Schwingungszahl des primären Leiters ist unterblieben, da sich die Capacität der Platten A und B nur in sehr roher Annäherung schätzen lässt. Der als

1) Ueber die Methode zur Bestimmung der Temperaturempfindlichkeit siehe die auf p. 154 unter 4) citirte Arbeit.

'roduct aus Wellenlänge und Schwingungszahl sich ergebende Verth für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer chwingungen im Kupferdraht würde daher nur in der rössenordnung richtig sein. Diese ist aber bereits durch e Untersuchung des Hrn. Hertz[1]) mit hinreichender icherheit festgelegt worden.

Die in Fig. 3 abgebildete electrische Welle zeigt noch nmer eine scharf hervortretende Unregelmässigkeit. Das rste Minimum (bei $l = 50$) ist merklich weniger scharf ausgeprägt als das zweite (bei $l = 465$). Eine Hebung dieses lissstandes war, wie bereits erwähnt, durch Veränderung er Länge des primären Leiters nicht zu erzielen. Man beobachtete sogar, dass diese Eigenheit dann noch viel kräftiger hervortrat. Es zeigte sich jedoch bald, dass es möglich ist, auf anderem Wege Wellen von noch viel grösserer Regelmässigkeit zu erhalten.

In der bereits zu Anfang erwähnten Arbeit hat Hr. Lecher den Beweis geliefert, dass man durch Aufsetzen einer verbindenden metallischen Brücke die Drähte l und m in zwei getrennte Inductionskreise zerlegt, welche inducirend aufeinander einwirken. In gewissen bevorzugten Stellungen des Brückendrahtes ist diese Einwirkung eine besonders kräftige, was aus dem Aufleuchten einer über die Drahtenden gelegten evacuirten Röhre geschlossen wurde. Hr. Lecher zeigte nun ferner, dass diese bevorzugten Stellen in Systeme von äquidistanten Punkten zerfallen, und dass man weiterhin, wenn man eine Verbindungsbrücke auf den rsten Punkt eines solchen Systems setzt und mit einer weiten Brücke den Draht absucht, nur noch in den Punkten ieses einzigen Systems Resonanz und infolge dessen Aufuchten der Röhre erhält.

Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass man es in em Inductionskreis jenseits der ersten Brücke mit einfachen chwingungen zu thun hat; eine Vermuthung, die durch die äteren Versuche vollkommen bestätigt wurde.

Meine Aufgabe bestand nun zunächst darin, nach Hrn. echer's Verfahren mit wandernder Brücke die bevorzugten

1) H. Hertz, Wied. Ann. **34.** p. 558. 1888.

Punkte aufzusuchen, in welchen Resonanz der beiden Inductionskreise auf einander stattfindet. Als Brücke diente bei diesen Versuchen ein 14 cm langer Kupferdraht, in der Mitte mit einem Holzgriff versehen, also der von Hrn. Lecher benutzten Vorrichtung durchaus ähnlich. Die Beobachtungen wurden mit Hülfe des Bolometers und der am Ende der Drähte l und m befindlichen festen Flaschen p und q (Fig. 1) ausgeführt. Unternimmt man eine graphische Darstellung der vom Galvanometer erhaltenen Ausschläge σ als Function der zugehörigen Brückenstellung l, wie das in Fig. 4 geschehen ist, so ist die Lage der erwähnten singulären Punkte durch das Auftreten der Maxima gekennzeichnet.

Um den Einfluss hervortreten zu lassen, welchen die primäre Schwingung auf die Zahl und Stärke dieser letzteren ausübt, gebe ich vier solcher Curven. Die erste (Fig. 4) ist bei einer Drahtlänge rs des primären Leiters von 50 cm, die zweite (Fig. 5) bei einer solchen von 20 cm, die dritte und vierte endlich (Fig. 6) bei einer solchen von 3 cm ausgeführt.

Die den beiden Curven der Fig. 6 zu Grunde liegenden Versuchsreihen sind an verschiedenen Tagen mit verschiedener Stärke des Hülfsstromes ausgeführt. Ihr sich stets gleichbleibender Parallelismus zeigt, wie sicher man nach dieser Methode zu messen im Stande ist.

Die Curve in Fig. 4 enthält vier charakteristische Maxima. In Fig. 5 sind zu diesen fünf weitere hinzugekommen, von denen das eine (B) die merkwürdige Erscheinung zeigt, dass es in manchen Versuchsreihen auftritt, in anderen wiederum verschwindet. Die in Fig. 6 dargestellten Curven endlich enthalten weitere zwei, also im Ganzen elf Maxima. Das in allen Figuren auftretende Maximum E bildet fast genau die Mitte des Drahtes, wenn man berücksichtigt, dass jenseits des Nullpunktes noch 83 cm vorhanden sind. Um dieses gruppiren sich die übrigen Maxima im Grossen und Ganzen symmetrisch. So entspricht dem Maximum J das Maximum A und den Maxima K und L zwei bei -10, resp. -50 beobachtete Maxima α und β, welche nicht mehr auf der Figur zu sehen sind. Ferner entsprechen den Maxima bei FG und H diejenigen bei CD und B.

Ein etwas eingehenderes Studium über die Einwirkung der beiden durch das Aufsetzen der Brücke gebildeten Inductionskreise, führt zu einer einfachen algebraischen Beziehung, durch welche die Lage dieser Maxima gegeben ist.

Wir nehmen an, die Stellung der Brücke UV (Fig. 1) sei so gewählt, dass der am Ende der Drähte l und m, nämlich bei J und H beobachtete Ausschlag ein Maximum ist. Es liegt dann ohne Zweifel in dem Inductionskreis $EVUD$ bei E und D ein Schwingungsbauch, zwischen U und V ein Knoten. Bezeichnet P die Mitte zwischen U und V, so ist DVP mithin ein ungerades Vielfaches einer Viertelwellenlänge. Gleichzeitig ist in dem Inductionskreis $HUVJ$ bei J und H ein Bauch, bei P ein Knoten der electrischen Schwingung. Es muss daher auch das Stück HUP dem ungeraden Vielfachen einer Viertelwellenlänge gleich sein. Wäre die Capacität bei D und H nicht grösser als an jeder anderen Stelle des Leiters l, so müssten sich die Drahtlängen DUP und HUP demnach verhalten, wie zwei ungerade ganze Zahlen. Dies ist aber keineswegs der Fall, denn wir haben in diesen Punkten die Capacität durch Ansetzen der Platten bei D und H künstlich vermehrt. Um zu der erwähnten einfachen Beziehung zu gelangen, brauchen wir uns indessen nur die Capacität bei D und H durch hinzugefügte Drahtlängen ersetzt zu denken.[1])

Seien a und b die diesen Capacitäten entsprechenden Drahtlängen, c die Länge des Brückendrahtes in Centimetern, l_1 die am Bandmaass abgelesene Lage eines Maximums, so muss die Relation stattfinden:

$$\frac{a + DUP}{b + HUP} = \frac{a + 83 + \frac{c}{2} + l_1}{b + \frac{c}{2} + 570 - l_1} = \frac{2n - 1}{2m - 1},$$

worin n und m beliebige ganze Zahlen sind. Nimmt man

1) Dass das Hinzufügen von Capacität an den Enden der Drähte der Wirkung nach einer Verlängerung derselben gleichkommt, hat schon Hr. Lecher gezeigt. Allerdings ergeben sich aus seinen Versuchen für dieselbe Capacität verschiedene Längenwerthe, wenn man Schwingungen von verschiedener Dauer anwendet. Da in der folgenden Rechnung jedoch diese Längen nur als Correctionen auftreten, so genügt es, für dieselben constante Werthe anzunehmen.

für $a = 55$ cm, für $b = 60$ cm und setzt für c seinen Werth 14 cm, so erhält man:

$$\frac{145 + l_1}{637 - l_1} = \frac{2n - 1}{2m - 1}.$$

Die folgende Tabelle zeigt, dass diese Formel in der That die Lage sämmtlicher Maxima der Fig. 6 im Grossen und Ganzen richtig wiedergibt, wenn man m und n sämmtliche Werthe von 1 bis 4 beilegt. Da die Beobachtungen in Intervallen von 10 zu 10 cm angestellt wurden, ist eine grössere Uebereinstimmung kaum zu erwarten. In einem Falle jedoch erreicht die Differenz zwischen der beobachteten und berechneten Lage eines Maximums (H) die Grösse von 16 cm. Diese Abweichung ist allerdings durch Beobachtungsfehler nicht zu erklären. Da jedoch das ganze Rechenver-

m	n	$2m-1$	$2n-1$	l ber.	l b eob.	Bezeichn. d. Max.
4	1	7	1	−47	−49	α
3	1	5	1	−14	−12	β
2	1	3	1	+51	+50	A
4	2	7	3	+89	+86	B
3	2	5	3	148	143	C
4	3	7	5	181	182	D
2	2	3	3	246	245	E
3	4	5	7	311	305	F
2	3	3	5	343	334	G
2	4	3	7	402	386	H
1	2	1	3	441	443	J
1	3	1	5	506	503	K
1	4	1	7	529	523	L

fahren (vgl. die Anmerkung auf p. 161) nur in erster Annäherung richtig ist, glaube ich, dass diese einzelne Abweichung keinen Beleg gegen die entwickelte Anschauungsweise des Vorgangs zu liefern vermag. Zur Stütze dieser Annahme möchte ich noch bemerken, dass die vorstehende Tabelle zur Auffindung der Maxima α und β geführt hat. Auch ist aus den Figuren zu ersehen, dass diejenigen Maxima, welchen nach obiger Anschauung einfache Resonanzverhältnisse der beiden Inductionskreise entsprechen, wie A (1:3); E (1:1); J (3:1); K (5:1); L (7:1), kräftig hervortreten, während D und F, welchen die Verhältnisse (5:7) und (7:5) zukommen, am schwächsten ausgeprägt sind. Diese beiden letzten fehlen

gänzlich in der Curve der Fig. 5; in Fig. 4 sind nur noch *A*, *E*, *J* und *K* deutlich sichtbar.[1])

Setzt man die Brücke auf irgend eine Stelle der Drähte *l* und *m*, an welcher die Curve ein Maximum aufweist, sagen wir z. B. α oder *A*, so wird man, der bisherigen Ueberlegung folgend, von *A*, resp. α bis zum Ende der Drähte, 3 resp. 5 Viertelwellen erwarten dürfen, da sich die halben reducirten Längen der beiden Inductionskreise in diesen beiden Fällen verhalten wie 1:3, resp. wie 1:5. Die in den Fig. 7 und 8 graphisch dargestellten Versuchsreihen erweisen die Richtigkeit dieses Schlusses.

Fig. 7 giebt uns ein Bild von der Energievertheilung in den Drähten *l* und *m*, wenn die Brücke sich dauernd bei + 50 befindet. Die der Curve zu Grunde liegende Versuchsreihe wurde mit Hülfe des Bolometers und der beweglichen Flaschen ausgeführt. Denkt man sich die Wellenlinie bis zu einer Drahtlänge von 637 cm fortgesetzt, so erkennt man, dass die Curve zwischen den Abscissen 50 und 637 aus 3 Viertelwellen besteht. Ebenso geht aus Fig. 8, welche die Resultate zweier bei der Brückenstellung − 10 angestellten Versuchsreihen im Mittel wiedergiebt, deutlich hervor, dass zwischen den Abscissen − 10 und + 637 die erwarteten 5 Viertelwellen liegen.[2])

Beide Curven lassen an Regelmässigkeit wenig zu wünschen übrig. Es lässt sich sogar zeigen, dass man es mit nahezu reinen Sinusschwingungen zu thun hat. Zu diesem Zweck sind aus den in Fig. 8 als Ordinaten aufgetragenen

1) Man erkennt, dass mit zunehmender Drahtlänge *rs* des primären Leiters die Zahl der Maxima abnimmt, und zwar verschwinden diejenigen zuerst, welche einer Resonanz der beiden Inductionskreise entsprechen, bei welcher einer von beiden in 7 oder 5 halben Wellen schwingen muss. Dieser Umstand scheint eine Folge des Anwachsens der mittleren vom primären Leiter ausgesandten Wellenlänge zu sein.

2) Es ist zu den in den Figuren 7 und 8 abgebildeten Curven zu bemerken, dass die als Ordinaten aufgetragenen Ausschläge in Wirklichkeit niemals vollkommen auf 0 sanken. Die mittlere Grösse der Minimalausschläge, die jedenfalls zum Theil von störenden Nebeneinflüssen herrühren, wurde nach beendeter Versuchsreihe von sämmtlichen Ausschlägen subtrahirt und so die Minima künstlich auf 0 gebracht. Will man aus den mitgetheilten die direct beobachteten Ausschläge erhalten, so braucht man nur die Abscissenaxe in Fig. 7 um 30, in Fig. 8 um 20 mm nach unten zu verlegen.

Einige charakteristische Stellen der Curven, besonders die Maxima, wurden öfters wiederholt und aus den Einzelbeobachtungen das Mittel genommen.

Ausschlägen die Wurzeln gezogen und in Fig. 9 zu den nämlichen Abscissen als Ordinaten eingezeichnet worden. Die punktirte Linie ist eine geometrisch construirte Sinuscurve. Die beobachteten Punkte gruppiren sich um dieselbe in fast vollkommen symmetrischer Vertheilung.

Ich möchte schliesslich nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass man durch die beschriebene Methode in den Stand gesetzt ist, die Länge electrischer Wellen mit grösserer Genauigkeit zu messen, als dies bisher der Fall war. Sind die Wellen von so grosser Regelmässigkeit, wie die zuletzt beschriebenen, so bedient man sich dabei am besten des folgenden Verfahrens: Man verbinde die beobachteten Punkte durch gerade Linien, construire für eine jede halbe Welle daraus die Schwerlinie und bestimme durch eine grössere Anzahl von Messungen den mittleren Abstand zwischen zwei benachbarten Schwerlinien. Man erhält so einen recht genauen Werth für die Viertelwellenlänge.[1])

In den Figuren 7 und 8 sind die Schwerlinien in die zugehörigen Curven eingezeichnet. Man erkennt, dass jene sich wenig von geraden Linien unterscheiden.

Nach der eben beschriebenen Methode erhält man für die beiden Viertelwellenlängen

$$\text{in Fig. 7 } \frac{\lambda}{4} = 199{,}0 \text{ cm}, \qquad \text{in Fig. 8 } \frac{\lambda_1}{4} = 148{,}6 \text{ cm}.$$

Zwei weitere, hier nicht im einzelnen angeführte Versuchsreihen ergaben für dieselben Grössen:

$$\frac{\lambda}{4} = 198{,}4 \text{ cm}, \qquad \frac{\lambda_1}{4} = 148{,}5 \text{ cm}.$$

Die relativen Abweichungen betragen demnach nur Bruchtheile eines Procents.

Meinem geehrten Collegen, Hrn. L. Arons, spreche ich für die mannigfachen Unterstützungen, die er mir während der ganzen Arbeit, besonders bei der Ausführung der Versuchsreihen hat zu Theil werden lassen, meinen herzlichsten Dank aus.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, im November 1890.

1) Um die Grösse der Beobachtungsfehler hervortretreten zu lassen sind in Fig. 7 die Abstände der beiden benachbarten Schwerlinien in Centimetern an verschiedenen Stellen eingetragen worden.

IX. *Ueber Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor; von A. Elsas.*

Zweite Abhandlung.[1])

In der ersten kurzen Mittheilung über die Benutzung von Differentialinductoren zur Messung electrischer Widerstände habe ich gezeigt, dass mit einem kleinen, sehr einfachen Apparate recht gut gearbeitet werden kann, wenn metallische inductionsfreie Widerstände vorliegen, aber gleichzeitig betont, dass der Anwendung dieses Apparates bei electrolytischen Widerständen nicht unerhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Ich habe zwar ein Mittel angegeben, diese Schwierigkeiten zu beheben, dasselbe aber nur kurz erwähnt, weil ich die bessere Lösung zu finden hoffte, von der ich jetzt zu berichten habe.

§ 1. Der neue Apparat. Differentialinductoren lassen sich nach zweierlei Methoden einrichten. Erstens kann man zwei genau gleiche Drähte miteinander zu einer Spirale aufwickeln, dann darüber noch einen Draht spulen, und die beiden gleichen Drähte mit einer Quelle periodischer electrischer Ströme verbinden, sodass sie in entgegengesetztem Sinne durchflossen werden und demnach auf die umgebende Spirale, mit welcher wir ein Telephon verbunden denken wollen, keine Inductionswirkung ausüben. Bei dieser Anordnung entsprechen die beiden gleichen inducirenden Wickelungen den Rollen eines Differentialgalvanometers, während an die Stelle der Galvanometernadel die inducirte Rolle mit dem Telephon tritt.

Zweitens kann man über eine inducirende Spirale, durch welche periodische Ströme gesandt werden, zwei genau gleiche Drähte wickeln und beide mit den Klemmen des Telephons

1) Vgl. A. Elsas, Wied. Ann. **35.** p. 828. 1888.

so verbinden, dass der Draht des Telephons in entgegengesetztem Sinne von den Inductionsströmen der beiden gleichen Zweige durchflossen wird und somit keine Einwirkung auf den Magnet und die Platte des Telephons stattfindet.

Nach der ersten Methode war der früher beschriebene Apparat gewickelt. Die zweite Anordnungsweise verdient aber in jeder Hinsicht den Vorzug, sodass ich mich jetzt ausschliesslich ihrer bediene.

Den Apparat in der Gestalt, welche sich nach vielen Versuchen als die zweckmässigste erwiesen hat, stellt Fig. 1 in etwa $^1/_4$ der wirklichen Grösse dar.

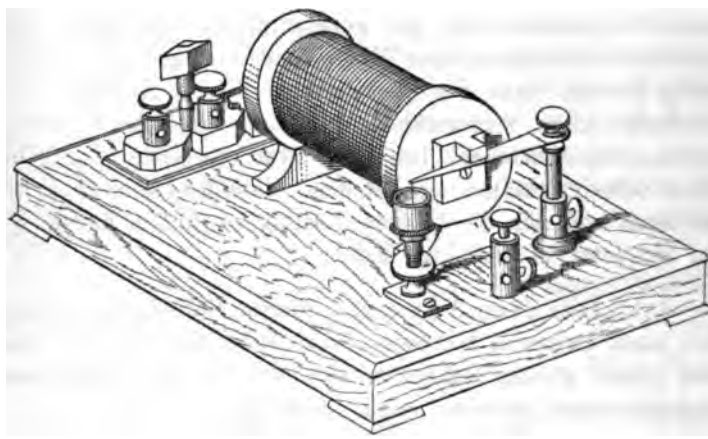


Fig. 1.

Die primäre Wickelung, gut isolirter Kupferdraht von 0,7 mm Dicke, ist in sechs Lagen zu je 101 bis 102 Windungen auf einen 12 mm dicken Kern von weichem Eisen gebracht worden; die Länge der Rolle beträgt 91 mm. Der Draht der bifilaren Wickelung ist 0,15 mm dick, doppelt mit Seide besponnen und stark paraffinirt (von J. Obermaier in Nürnberg bezogen). Er umgibt die primäre Wickelung in 26 Lagen mit zusammen 10380 Umwindungen, sodass auf jeden Inductionsdraht 5190 Umwindungen kommen.

Mit der primären Wickelung ist eine Unterbrechungsfeder in ähnlicher Weise verbunden, wie bei dem vielgebrauchten F. Kohlrausch'schen Inductionsapparat. Da

die Einrichtung der Unterbrechungsvorrichtung aus der Figur genügend ersichtlich ist, bemerke ich nur, dass die aus bestem Uhrfederstahl gefertigte Feder aus theoretischen Gründen die Gestalt eines gleichseitigen Dreiecks erhalten hat[1]) und keinerlei Regulirungsvorrichtung am befestigten Ende bedarf. Die Form der Feder bringt den Vortheil mit sich, dass ein verhältnissmässig schwacher Strom zum Betriebe genügt und dass die Spitze, an der ein rechtwinkelig nach unten gebogener Platindraht angelöthet ist, so grosse Excursionen macht, dass die Regulirung durch Höher- oder Tieferschrauben des Quecksilbernapfes sehr leicht bewerkstelligt werden kann.

Bedient man sich eines frisch bereiteten grossen Chromsäureelementes zum Betriebe der Unterbrechung, so müssen mindestens 4 S.-E. Widerstand eingeschaltet werden, wenn nicht der Strom stärker werden soll, als für die Telephonbeobachtung zweckmässig ist. Sinkt die electromotorische Kraft des Elementes beim Gebrauch, so schaltet man diesen Ballastwiderstand allmählich aus. Die Unterbrechungsvorrichtung spricht indessen immer noch gut an, wenn das Element ohne Erneuerung der Flüssigkeit wochenlang täglich benutzt wird.

Die Enden der beiden Inductionsdrähte sind durch Schrauben an Messingstücken befestigt, von denen jedes eine Klemmschraube trägt. Damit diese Messingstücke und hierdurch die Drahtenden beliebig zu zweien verbunden werden können, sind dem Apparat zwei Stöpsel mit Hartgummigriffen beigegeben.

Die bifilare Wickelung, zu welcher der Draht von der Fabrik auf zwei Rollen gespult geliefert worden war, hat der hiesige Universitätsmechaniker Fr. Engel mit anerkennenswerther Sorgfalt ausgeführt. Um jede Möglichkeit einer merklichen Längendifferenz zwischen den beiden Drähten auszuschliessen, wurde jedesmal nach Vollendung einer Lage die rechts liegende Spule mit der links liegenden vertauscht.

---

1) Die Schwingungsform einer solchen Feder ist auf meine Veranassung erörtert worden von F. Meyer zur Capellen, Wied. Ann. 13. p. 661. 1888.

§ 2. Prüfung des Apparates. Bezeichnen A_1 und E_1 Anfang und Ende des einen Drahtes eines Differentialgalvanometers, A_2 und E_2 Anfang und Ende des zweiten Drahtes, so pflegt man die Gleichheit der Drähte in Bezug auf die Induction zu prüfen, indem man E_1 und E_2 miteinander, A_1 und A_2 mit einem Element verbindet; dann darf die Nadel keinen Ausschlag geben. Entsprechend müsste bei unserem Apparat das Telephon schweigen, wenn man es zwischen A_1 und A_2 schaltet und E_1 mit E_2 verbindet, da der Inductionsstrom der Spirale $A_1 E_1$ in entgegengesetzter Richtung durch diesen Stromkreis fliesst, wie der Inductionsstrom der Spirale $A_2 E_2$. Diese Probe schlägt indessen bei langen dünnen Drähten stets fehl; das Telephon tönt stets merklich, sogar intensiv, so sorgfältig die Arbeit auch ausgeführt sein mag, und man kann auf keine Weise durch Zufügen von Windungen zur einen oder anderen Wickelung den Ton auslöschen.

Diese Erscheinung hat wahrscheinlich ihren Grund in electrostatischen Ladungen des Drahtes, welche sich auch beim Durchgange electrischer Schwingungen durch bifilar gewickelte Widerstandsrollen von grossem Widerstande störend bemerkbar machen.[1]) Sie hindert indessen nicht, dass die beiden Drahthälften sich merklich inductionsgleich zeigen. Bei der Sorgfalt, mit welcher meine Apparate gewickelt worden waren, durfte ich ohnehin annehmen, dass eine Ungleichheit der Drähte nur in einer Verschiedenheit des Widerstandes bestehen könne.

Diese betrug bis zu $^1/_2$ Proc. des Gesammtwiderstandes. Bei der Prüfung wurden die Rollen ebenso geschaltet, wie es bei der Prüfung des Differentialgalvanometers üblich ist, nur dass an die Stelle des Elementes das Telephon tritt (Fig. 2). Bei dieser Anordnung ist A_2 mit E_1 durch den Stöpsel verbunden, W und R bedeuten die beiden Theile eines durch kurze Kabel von geringem Widerstande mit A_1 und E_2 verbundenen Drahtrheostaten, zwischen dessen Schleifcontact

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**. p. 170. 1885. S. Sheldon, Wied. Ann. **34**. p. 122. 1888. G. Chaperon, Compt. rend. **108**. p. 799. 1889.

und A_2 das Telephon eingeschaltet ist. Die Stellung, welche man dem Schleifcontact geben muss, um den Ton des Telephons auf ein Minimum zu reduciren, zeigt dann die Grösse des Widerstandsunterschiedes zwischen beiden Zweigen an.

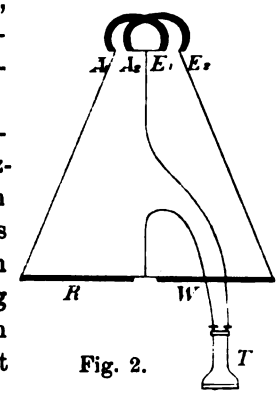


Fig. 2.

Dieser Unterschied wurde ausgeglichen durch einen bifilaren Zusatzdraht, der auf ein flaches, in den Boden des Apparates eingelassenes Röllchen gewickelt, mit dem einen Ende der kleineren Spirale sorgfältig verlöthet und andererseits an den zugehörigen Messingblock angeklemmt wurde.

Bei dem durch Fig. 1 dargestellten Apparat betrug der Unterschied der Differentialspiralen nach der Abgleichung weniger als 0,01 S.-E., während beide Spiralen zusammen 459,00 S.-E. Widerstand hatten.

Wenn die Abgleichung der Zweige erfolgt ist, überzeugt man sich von der Inductionsgleichheit, indem man zwei gleiche Widerstände W und R, etwa die beiden Hunderter eines Stöpselrheostaten, mit den Spiralen nach dem Schema der Fig. 2 verbindet; das Telephon darf dann keinen Strom anzeigen.

§ 3. Messungen. Der Apparat war zu dem Zwecke construirt worden, Widerstände inductionsfreier Drähte und polarisationsfreier Electrolyte durch Vergleichung mit einem Stöpselrheostaten beziehungsweise einem Rheochord zu messen, wobei verlangt werden musste, dass der Bereich der Anwendbarkeit nicht kleiner sei, als bei der Brückeneinrichtung von F. Kohlrausch, und dass mindestens der gleiche Grad der Genauigkeit erreicht werde, wie bei dieser Einrichtung. Können diese Bedingungen erfüllt werden, so bietet die Differentialmethode den Vortheil, dass man jeder Rechnung überhoben und bei jeder Messung über den möglichen Fehler unterrichtet wird. An Einfachheit des Apparates und Bequemlichkeit im Gebrauch steht sie der Brückenmethode jedenfalls nicht nach.

Es ist ohne Weiteres klar, dass die directe Vergleichung eines Widerstandes W mit einem Rheochord oder Widerstandssatz R keine brauchbaren Resultate liefern kann, wenn W und R sehr klein sind im Verhältniss zum Widerstande der Differentialspiralen. Bei unserem Apparat wird es eben merklich, wenn der Unterschied zwischen den beiden Spiralen 0,01 S.-E. beträgt. Man wird also Widerstände von 1 S.-E. höchstens auf 1 Proc. genau bestimmen können, während für einen Widerstand von 10 S.-E. ein Fehler von 0,01 S.-E. nur $^1/_{10}$ Proc. des Ganzen beträgt. Nun ist freilich diese Genauigkeit nur selten zu erreichen, weil die geringste Phasenverschiebung in einem der Stromzweige die Empfindlichkeit der Messung beeinträchtigt; ich habe aber bei gut bifilar gewickelten Drähten und anderen inductionsfreien metallischen Widerständen selten Fehler von mehr als 0,2—0,3 Proc. constatirt.

Nur bei bestleitenden Electrolyten wird man Widerstände von wenigen S.-E. zu messen haben. Es sind aber Flüssigkeiten selbst zwischen grösseren gut platinirten Platinelectroden um so weniger polarisationsfrei, je besser sie leiten, und dieser Umstand bringt es mit sich, dass bei unserer Methode wie bei der Kohlrausch'schen das Telephon nicht vollständig zum Schweigen gebracht, sondern nur ein mehr oder minder charakteristisches Minimum erreicht werden kann. Man kann dementsprechend gut leitende Flüssigkeiten nur mit geringerer Genauigkeit messen und wird den möglichen Fehler nicht leicht unter 1 Proc. herabdrücken.

Mit fortschreitender Verdünnung werden die Flüssigkeiten immer vollkommener polarisationsfrei, das Tonminimum tritt entsprechend schärfer hervor, und damit wird die Genauigkeit der Messung immer grösser. Setzen wir nun voraus, dass ein verdünnter Electrolyt oder ein inductionsfreier metallischer Widerstand von etwa 100 S.-E. vorliegt, so beträgt der mögliche Fehler der Messung höchstens $\pm$ 0,05 S.-E. und man erreicht also schon eine Genauigkeit von $^1/_2$ Proc., wenn man einen Stöpselrheostaten mit Zehnteln zur Messung verwendet. Bei 2500 S.-E. trat nach erfolgter Abgleichung der Ton des Telephons merklich wieder auf, wenn 0,2 mehr oder weniger gezogen wurde.

Bei noch höheren Widerständen hat man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass selbst gut bifilar gewickelte Drähte von hohem Widerstande nicht inductionsfrei erscheinen. In den Präcisionsrheostaten von Siemens und Halske sind die Rollen von 1000 S.-E. und darüber gar nicht, die Rollen von 500 S.-E. zuweilen kaum noch für Messungen mit Wechselströmen zu benutzen, da die Stärke der verwendeten Drähte es mit sich bringt, dass die Länge derselben grösser wird, als dass durch bifilare Wickelung „Inductionsfreiheit" erreicht werden könnte. Nach meinen Erfahrungen hat der Widerstand nichts mit der störenden Phasenverschiebung in bifilar gewickelten Rollen zu thun, sondern lediglich die electrostatische Capacität des Drahtes. Bifilar gewickelte Drähte von 30 m Länge gaben mir immer ein gutes Tonminimum, wenn die Rolle nicht zu flach war, also nicht viele Lagen übereinander kamen; bei 50—60 m Länge aber durften die Drähte nicht viel mehr als 0,1 mm Dicke besitzen, und Kupferdraht verhielt sich dabei nicht besser als Neusilberdraht, obwohl er nur den 15. Theil des Widerstandes besass. Es müssten also die höheren Widerstände für Messungen mit Wechselströmen aus so dünnen Drähten von möglichst geringer Leitungsfähigkeit gewickelt werden, dass die Längen in den angegebenen Grenzen bleiben. Man würde also 5000 S.-E. aus Neusilberdraht von 0,06 mm herstellen können.

Leider ist mir die oben citirte Arbeit des Hrn. Chaperon bis vor Kurzem unbekannt geblieben und habe ich die von ihm empfohlene Methode, sehr dünne Drähte einfach aufzuspulen, aber jedesmal nach Vollendung einer Lage die Windungsrichtung umzukehren, noch nicht prüfen können.

Will man mit bifilar gewickelten Drähten Widerstände über 5000 S.-E. herstellen oder bei Widerständen bis zu 5000 S.-E. nicht so dünne Drähte verwenden, so beachte man, dass eine Reihe hintereinander geschalteter Rollen keine Phasenverschiebung der Wellen veranlassen, wenn jede einzelne Rolle „inductionsfrei" ist. Ich habe die Probe gemacht und einen electrolytischen Widerstand von ca. 2500 S.-E. gemessen, indem ich einen dünndrähtigen Tausender, einen Siemens'schen Widerstandssatz von zusammen 1000

S.-E., einen anderen von zusammen 400 S.-E. und noch eine bifilare Rolle von 10 Ohm miteinander verband; das Torminimum war sehr charakteristisch. Ich halte es für leicht ausführbar, brauchbare Widerstände von 50000 S.-E. aus 10 Rollen zusammenzusetzen, habe aber den Versuch nicht gemacht, weil er mir zwecklos erscheint.

Man kann nämlich auch mit einem Siemens'schen Rheostaten, der 1000 Einheiten umfasst, höhere Widerstände bestimmen, wenn man sich einen inductionsfreien Tausender herstellt und diesen parallel mit dem zu messenden Widerstande W in den einen, den Rheostat in den anderen Differentialzweig einschaltet. In dem Rheostaten muss dann $R = 1000\,W/(1000 + W)$ gezogen werden, woraus folgt:

$$W = \frac{1000\,R}{1000 - R}.$$

Es ist das dieselbe Formel, aus welcher sich W berechnet, wenn man sich der Methode von Kohlrausch bedient, und da R bis auf $\pm 0{;}1$ S.-E. sicher bestimmt werden kann, erhält man für ein $W = 20000$ S.-E. noch sehr gute Resultate, wenn man sicher ist, dass der Tausender wirklich mit den 1000 S.-E. des Rheostaten übereinstimmt. Man kann aber diese Uebereinstimmung leicht prüfen und eventuell die Correctur ermitteln.

Selbst bei Untersuchungen über electrolytische Lösungen in äusserster Verdünnung wird es sich vermeiden lassen, dass man Widerstände von über 100000 S.-E. zu messen bekommt. Sollen aber so hohe Widerstände bestimmt werden, so ist nur ein Widerstandssatz, der 5000 S.-E. umfasst, und ein Nebenschluss von 5000 S.-E. nöthig. Aus der Formel $W = 5000\,R/(5000 - R)$ und der Thatsache, dass man 0,5 S.-E. Unterschied zwischen den Differentialzweigen noch erkennen kann, berechnet sich der mögliche Fehler bei 100000 S.-E. auf etwa $^1/_5$ Proc. Man wird aber bei Electrolyten auch mit geringerer Genauigkeit zufrieden sein und deshalb die angegebenen Hülfsmittel auch für noch höhere Widerstände anwenden können, da die Temperatureinflüsse, chemische Aenderungen und andere Ursachen ohnedies eine genaue Messung illusorisch machen.

§ 4. Bestimmung kleiner Widerstände. Um kleine Widerstände W und R zu vergleichen, empfiehlt es sich, dieselben mit dem Telephon zu einem Stromkreise zu verbinden und den einen Inductorzweig an die Enden von W, den anderen an die Enden von R anzulegen, aber so, dass die Inductionsströme in W und R in entgegengesetzter Richtung fliessen. Man kann die Verbindungen nach Fig. 3 herstellen; die Kirchhoff'schen Gleichungen ergeben für diese Schaltungsweise leicht, dass der Strom im Telephondraht verschwindet, wenn $W = R$ ist und die in den Differentialzweigen inducirten Ströme gleich sind. Es setzt also diese Anordnung die vollkommene Gleichheit der Inductorzweige voraus, und man wird, um kleine Ungleichheiten unschädlich zu machen, einen Commutator zur Vertauschung der Widerstände anwenden müssen.

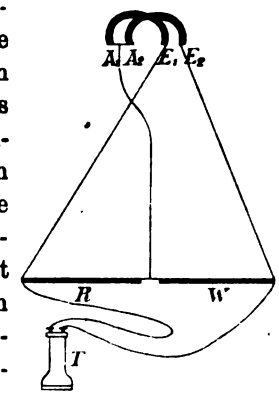


Fig. 3.

Indessen braucht man nicht bei jeder Messung zu commutiren, sondern kann A_1 und A_2 durch einen blanken Draht verbinden und von einer darauf verschiebbaren Klemme den Draht zur Verbindungsstelle von W und R führen, womit die Möglichkeit gegeben ist, durch Verschiebung der Klemme die Differentialzweige gleich zu machen, was man daran erkennt, dass bei Vertauschung der Widerstände der zum Verschwinden gebrachte Ton nicht wieder auftritt.

Von diesem Verfahren habe ich bei den folgenden Beispielen Gebrauch gemacht. Drei Widerstände: I. eine dünne Bogenlampenkohle zwischen angelötheten dicken Kupferdrähten, II. verdünnte bestleitende Schwefelsäure zwischen Platinelectroden, III. ein Stahldraht von 1 m Länge, wurden zunächst direct mit Hülfe eines gut calibrirten Messdrahtes von 1 m Länge und 1 S.-E. Gesammtwiderstand und einer Siemens'schen Normaleinheit bestimmt. Das compensirende Stück des Messdrahtes konnte beim Widerstand I auf 1 mm genau ermittelt werden, indem die Mitte zwischen zwei Stellungen des Schleifcontactes bestimmt wurde, für

welche das Telephon mit gleichmerklicher Intensität tönte; bei der Schwefelsäure aber war das Tonminimum sehr wenig charakteristisch.

Zweitens wurde zur Abgleichung ein Stöpselrheostat benutzt, zu welchem ein zweiter parallel geschaltet wurde. Im ersteren wurde ein Widerstand R_1 gezogen, der etwas grösser war als der zu bestimmende Widerstand W, und dann mit Hülfe des zweiten bestimmt, wieviel Widerstand R_2 mindestens und höchstens zu R_1 parallel geschaltet werden musste, um das Auslöschen des Tones zu bewirken.

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

Widerstand	W direct gem.	R_1	R_2	$\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$	W als Mittelwerth
I.	1,403 S.-E.	1,5	21,5 22,0	1,4022 1,4043	1,4032 S.-E.
II.	1,19 „	1,2	150 170	1,1905 1,1916	1,1911 „
II.	1,19 „	1,3	14,2 14,3	1,1909 1,1923	1,1916 „
III.	0,503 „	0,6	3,1 3,2	0,5027 0,5053	0,5040 „

Beiläufig möge bemerkt werden, dass man den Differentialinductor stets in Nebenschluss legen, also auch höhere Widerstände nach dem Schema von Fig. 3 messen kann. Die Empfindlichkeit dieser Anordnung ist bis zu 1000 S.-E. nicht merklich kleiner als die der Schaltung nach Fig. 2.

§ 5. Gefässe für electrolytische Widerstände und deren Aichung. Das Gefäss, dessen ich mich bei der Bestimmung electrolytischer Widerstände von grosser Verdünnung bedient habe, hat die Form (Fig. 4), welche sich seit Ostwald's Untersuchungen eingebürgert hat.[1]) Nur habe ich den Hartgummideckel mit zwei der Länge nach durchbohrten, aufgeschlitzten Schrauben versehen, um den Electrodenabstand verändern und beliebig fixiren zu können, indem die über die kupfernen Zuleitungsdrähte gekitteten Glasröhrchen diese Schrauben durchsetzen und mit sanfter Reibung darin verschiebbar sind, während sie in den

1) Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 561. 1888.

Führungen festgehalten werden, wenn man die darüber geschraubten messingenen Muttern anzieht. Feilstriche auf den Glasröhrchen markiren bestimmte Stellungen der Platinelectroden, deren Durchmesser 35,2 mm beträgt.

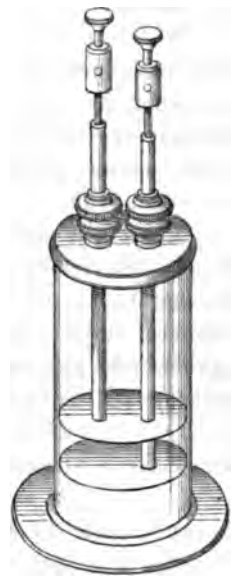


Fig. 4.

Zur Ermittelung der Widerstandscapacität eines Gefässes für Flüssigkeiten empfiehlt Hr. F. Kohlrausch, den Widerstand W, den eine Flüssigkeit von bekanntem specifischen Leitungsvermögen K in dem Gefässe hat, zu bestimmen; dann ist die Capacität $\gamma = W.K$. Nicht ohne Vortheil scheint mir indessen ein anderes Verfahren zu sein, welches ich vielfach angewendet habe. Man kann eine starkwandige Glasröhre mit eben geschliffenen Enden durch platinirte Electroden ganz in derselben Weise abschliessen, wie man die Saccharimeterröhren durch Glasplättchen abzuschliessen pflegt, und sie in einen Stromkreis einschalten mittelst dicker Kupferdrähte, die rechtwinkelig auf den Electroden angelöthet sind. Dabei wird man die Verschraubungen zweckmässig aus Hartgummi herstellen. Die Capacität einer solchen Röhre ist leicht durch Rechnung zu bestimmen. Hat man die Länge l gemessen und den mittleren Querschnitt q durch Auswägen mit Quecksilber ermittelt, so ist die Capacität $\gamma = l/q$, wo l in Metern, q in Quadratmillimetern zu rechnen ist. Die Capacität eines anderen Gefässes aber lässt sich dann mit Hülfe dieser „Normalröhre" bestimmen, indem man den Widerstand einer und derselben Flüssigkeit bei derselben Temperatur in beiden Gefässen misst. Ist W der Widerstand in der Normalröhre, W_1 in dem Gefäss, dessen Capacität γ_1 gesucht wird, so ist $\gamma_1 = \gamma . W_1/W$. Die einzige Schwierigkeit des Verfahrens besteht darin, dass man die Flüssigkeit ohne Luftblasen in die Röhre bringt; aber diese Schwierigkeit ist hier nicht grösser, wie bei der Füllung einer Saccharimeterröhre.

Die von mir benutzte Röhre hatte 179,8 mm Länge, und der mittlere Querschnitt betrug 47,8 qmm. Hieraus berechnet sich die Capacität $\gamma = 10^{-6}.3761$. Zur Controlle wurde der Widerstand einer gesättigten NaCl-Lösung, deren Leitungsvermögen nach F. Kohlrausch $10^{-8}[2015+45(t-18)]$ ist, gemessen und bei $t = 16{,}4^0$ gleich 193,0 S.-E. gefunden. Hieraus ergibt sich $\gamma = 10^{-8}.1943.193 = 10^{-6}.3751$. Nach einer neuen Füllung war $t = 16{,}3^0$, $W = 194{,}1$ S.-E., $\gamma = 10^{-6}.3766$.

Mit Hülfe der Normalröhre habe ich die Capacität des oben beschriebenen Gefässes bei etwa 20 mm Electrodenabstand bestimmt. Beide Gefässe, welche mit einem Becherglas voll stark verdünnter Schwefelsäure in demselben Flüssigkeitsbade gestanden hatten, ergaben einige Zeit nach der Füllung mit dieser Säure:

$$W = 1930{,}5; \quad W_1 = 10{,}45 \text{ S.-E.};$$

eine Stunde später:

$$W = 1932{,}4; \quad W_1 = 10{,}55 \text{ S.-E.}$$

Darauf wurde die Flüssigkeit verdünnt und wieder gemessen (die Normalröhre unter Nebenschaltung von 1000 S.-E. nach der in § 3 angegebenen Methode). Es ergab sich $W = 7401$, $W_1 = 40{,}20$, und wieder eine Stunde später $W = 7542$, $W_1 = 41{,}00$. Dabei wurde jede Bestimmung als Mittelwert aus zwei Messungen gewonnen, zwischen denen eine Messung mit dem anderen Gefässe erfolgte.

Mit Hülfe dieser Daten berechnet sich:

$$10^9.\gamma_1 = 20359; \quad 20533; \quad 20429; \quad 20444,$$

und wir erhalten für die gesuchte Capacität den Mittelwert

$$\gamma_1 = 10^{-8}.2044.$$

Hat man das Gefäss bei demjenigen Abstande der Electroden, für welchen γ_1 ermittelt ist, benutzt und will bei geringerem Electrodenabstande beobachten, um bei starken Verdünnungen den Widerstand zu verringern, so verfährt man wieder auf die angegebene Weise und misst den Widerstand einer Flüssigkeit erst beim ursprünglichen, dann beim geänderten Abstand der Electroden. Nehmen wir dabei 5 mm als kleinsten Abstand und 10000 S.-E. als den grössten nach unserer Methode gut zu messenden Widerstand an, so entspricht diesen Werthen ein specifisches Leitungsvermögen

von etwa $10^{-10}.5$. Hieraus folgt, dass unsere Hülfsmittel, das Widerstandsgefäss, ein Siemens'scher Rheostat von 1000 Einheiten Gesammtwiderstand, der Nebenschlusswiderstand von 1000 S. E. und der Differentialinductor, auch noch für die stärksten Verdünnungen der Electrolyte ausreichen, und die Möglichkeit gewähren, das specifische Leitungsvermögen des reinsten destillirten Wassers in einer solchen Annäherung zu ermitteln, die für die meisten Zwecke genügt.

§ 6. Widerstände galvanischer Elemente und Batterien können mit Hülfe des Differentialinductors ebenso gut gemessen werden, wie mit der Kohlrausch'schen Brücke. Nur hat man stärkere Ströme in den Differentialzweigen zu vermeiden und muss nöthigenfalls (besonders bei Benutzung des Differentialinductors im Nebenschluss) zum Telephon noch einen grösseren Widerstand zufügen. Das Tonminimum ist bei Elementen mit grosser Electrodenfläche in der Regel bedeutend besser, als bei gut leitenden Electrolyten.

Marburg, im October 1890.

X. *Thermodynamische Bemerkungen; von Ladislaus Natanson.*

I. Ueber die Eintheilung der inneren Energie.

Mit U wollen wir die totale innere Energie eines homogenen Körpers, mit s und v dessen Entropie und Volumen bezeichnen. Der Körper soll die absolute Temperatur t haben und unter dem gleichförmigen, normal zur Oberfläche wirkenden Drucke p stehen. Sein Zustand soll dadurch vollständig bestimmt sein, dass von den vier Parametern s, v, t, p beliebige zwei gegeben sind.

Für die Functionen $F = U - ts$ und $G = ts$ hat bekanntlich H. v. Helmholtz die Bezeichnungen „freie", resp. „gebundene Energie" vorgeschlagen.[1]) Obwohl mit dieser Eintheilung der inneren Energie ein hochwichtiger Fortschritt der mechanischen Wärmetheorie verbunden war, so glaube ich doch, dass dieselbe in rein thermodynamischen Problemen einer Modification bedarf, wodurch auch die Bezeichnungsweise eine entsprechende Aenderung erfahren müsste.

Zunächst wollen wir bemerken, dass wenn mit dQ und dW die während einer elementaren Veränderung aufgenommene Wärme, resp. geleistete Arbeit bezeichnet werden, und man dR anstatt $-sdt$ setzt, für beliebige umkehrbare thermodynamische Veränderungen die Gleichungen gelten:

$$(1) \qquad dG = dQ - dR; \qquad dF = dR - dW,$$

oder umgeschrieben:

$$(2) \qquad dQ = dG + dR; \qquad dR = dF + dW.$$

Aus diesen Gleichungen sieht man ein, dass dR die Energiemenge vorstellt, die sich in einer elementaren Veränderung aus gebundener in freie Energie verwandelt. Würde man daher die Helmholtz'sche Bezeichnungsweise adoptiren, so könnte man dR die „umgesetzte" oder „transformirte"

1) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 2. p. 959. 1883.

innere Energie nennen. Indessen möchte ich vorschlagen, dR als *transformirte Wärme* zu bezeichnen, was in der Folge begründet werden soll.

Von Cl. Maxwell[1]), v. Oettingen[2]) u. a. ist bekanntlich in thermodynamischen Begriffen und Gleichungen ein eigenthümlicher Dualismus hervorgehoben worden. Alle Beziehungen der Wärmetheorie lassen sich in zwei Reihen spalten, derart, dass der Temperatur, der Entropie, der Wärmemenge in der einen — der Druck, das Volumen und die Arbeitsgrösse in der anderen entsprechen. Da nun die freie Energie F für isotherme Veränderungen die Rolle eines beliebig erschöpfbaren Arbeitsvorrathes spielt, so liegt es nahe (wie dies von v. Oettingen geschehen) die Function aufzusuchen, die für isobare Veränderungen dieselbe Bedeutung hätte. Offenbar bildet:

$$J = -pv$$

diese Function, während $U - J = U + pv$, die wir mit H bezeichnen wollen, der früheren G entspricht. Wird nämlich $-vdp = dV$ gesetzt, so kommen die Gleichungen:

(3) $\qquad dH = dQ - dV; \qquad dJ = dV - dW,$

oder umgeschrieben:

(4) $\qquad dQ = dH + dV; \qquad dV = dJ + dW,$

die den früheren (1), resp. (2), vollkommen entsprechen. Man sieht, dass jetzt J freie Energie, H gebundene Energie und dV transformirte Energie genannt werden könnten. Indessen möchte ich vorschlagen, dV als *transformirte Arbeit* zu bezeichnen, und zwar aus Gründen, die alsbald angeführt werden sollen.

Betrachten wir adiabatische Veränderungen, so gelten die Gleichungen:

(5) $\qquad dQ = 0; \qquad -dU = dW;$

alsdann ist also die gesammte innere Energie — freie Energie. Für isometrische Veränderungen ist dagegen:

(6) $\qquad dQ = dU; \qquad 0 = dW;$

1) Cl. Maxwell, Theorie der Wärme, übers. von F. Auerbach. p. 197. 1877.

2) v. Oettingen, Mém. de l'Acad. des Sciences de St. Pétersbourg. (7) 32. Nr. 17. 1885.

in diesem Falle muss die gesammte innere Energie als gebundene angesehen werden.

Danach scheint die Eintheilung der gesammten inneren Energie in freie und gebundene Energie, je nach den Umständen, zu wechseln. Ich möchte mir daher erlauben, an die Stelle dieser Anschauung folgende nur wenig abweichende vorzuschlagen.

Führen wir die bekannte Function:

$$K = U - ts + pv$$

ein, und behalten unsere früheren Bezeichnungen und Ansätze, so können wir folgendes System von Gleichungen bilden:

$$(7) \quad \begin{cases} dG = dQ - dR; \\ dK = dR - dV; \\ dJ = dV - dW; \end{cases}$$

oder umgeschrieben:

$$(8) \quad \begin{cases} dQ = dG + dR; \\ dR = dK_1' + dV; \\ dV = dJ + dW. \end{cases}$$

Die totale innere Energie U haben wir demgemäss in drei Bestandtheile einzutheilen: in die Energieen G, J und K. Wir wollen G die *innere thermische Energie*, J die *innere mechanische Energie* und K die *innere potentielle Energie* nennen. Diese Bezeichnungen ergeben sich aus folgenden, in den Gleichungen (7) und (8) enthaltenen Sätzen. In einer elementaren (umkehrbaren) Veränderung wird dQ der inneren thermischen Energie von aussen zugeführt, dR aus innerer thermischer in innere potentielle verwandelt, dV aus innerer potentieller in innere mechanische verwandelt, und endlich dW auf Kosten der inneren mechanischen Energie nach aussen abgegeben. Dadurch sind auch die früher für dR und dV vorgeschlagenen Bezeichnungen („transformirte Wärme" und „transformirte Arbeit") gerechtfertigt.

Die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie können daher für umkehrbare Processe in die Form folgender Sätze gebracht werden, worin alle bezügliche Relationen zusammengefasst sind.

Durch Wärmezufuhr wächst die innere thermische Energie, durch Wärmeumsatz (Transformation) *nimmt sie ab. Durch*

Wärmeumsatz wächst die innere potentielle Energie, durch Arbeitsumsatz nimmt sie ab. Durch Arbeitsumsatz wächst die innere mechanische Energie, durch Arbeitsleistung nimmt sie ab. — Wärme wird zugeführt, wenn die Entropie zunimmt. Wärme wird (positiv) transformirt, wenn die Temperatur sinkt. Arbeit wird (positiv) transformirt, wenn der Druck abnimmt. Arbeit wird geleistet, wenn das Volumen zunimmt. — Natürlich gelten auch die entgegengesetzten Theoreme.

Es verdient hier noch bemerkt zu werden, dass die bekannten, von Maxwell als „thermodynamische Beziehungen" bezeichneten Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial t}{\partial s}\right)_v = -\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_s; \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p = \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_s;$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_t; \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_t$$

nichts anderes als die Existenzbedingungen für die Functionen U, H, F und K bilden.

Dass in der Theorie der Reactionen die Function K eine besonders wichtige Rolle spielt, ist aus den Untersuchungen von Gibbs, Duhem und Planck wohlbekannt.

II. Ueber den dreifachen Punkt.

Befinden sich zwei Aggregatzustände einer und derselben Substanz in Berührung, und werden (trotz etwa eintretender Reaction) Temperatur und Druck durch thermische und mechanische Einwirkung eines umgebenden Mediums constant erhalten, so kann stabiles Gleichgewicht nur dann bestehen, wenn die *innere potentielle Energie* der Masseneinheit in beiden Körpern gleichen Werth hat. Bezeichnen wir daher mit k_1 und k_2 die auf die Masseneinheit bezogene innere potentielle Energie für die beiden einwirkenden Körper I und II, so stellt die Gleichung $k_1 - k_2 = 0$ die *nothwendige* Bedingung des Gleichgewichtes vor. (Dass diese Gleichung zugleich die für das Gleichgewicht *genügende* Bedingung enthält, kann aus dem zweiten Hauptsatze nicht gefolgert werden und ist als eine unabhängige Voraussetzung zu betrachten.) Da k_1 und k_2 bestimmte Functionen der Temperatur t und des Druckes p sind, so entspricht diese

Gleichung einer Curve zusammengehöriger t- und p-Werthe, die von Planck „die neutrale Linie" genannt worden ist.

Befinden sich in gleicher Weise drei Aggregatzustände einer Substanz in Berührung (wir wollen sagen die Körper *I*, *II*, *III*), so sind zwischen denselben drei Reactionen möglich und die nothwendigen Bedingungen des Gleichgewichtes lauten:

$$k_2 = k_3; \qquad k_3 = k_1; \qquad k_1 = k_2, \tag{1}$$

worin k_1, k_2, k_3 die innere potentielle Energie der Masseneinheit für die Körper *I*, *II*, *III* bedeuten. Die Substanz wird sich bei einer Temperatur t_0 („Fundamentaltemperatur" nach Planck) und einem Drucke p_0 („Fundamentaldrucke") in allen drei Zuständen nebeneinander im Gleichgewichte befinden können, wenn die Gleichungen (1) für t_0 und p_0 gleichzeitig erfüllt werden. Dies ist bekanntlich für Wasser bei der Temperatur von $+0{,}0076^0$ C. und einem Drucke von etwa 4,57 mm der Fall. In diesem Punkte — dem *dreifachen* Punkte — schneiden sich die drei Neutrallinien des Wassers, die Verdampfungscurve, die Sublimationscurve, die Schmelzcurve. Diese drei Curven wollen wir mit a, b, c bezeichnen; die längs derselben genommenen Drucke sollen p_a, p_b, p_c heissen. Unter den Körpern *I*, *II*, *III* sollen resp. Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf verstanden werden.

Vom dreifachen Punkte ausgehend, können wir uns nach den drei Richtungen a, b, c bewegen. Bewegen wir uns längs der Verdampfungscurve, so werden wir Temperaturen und Drucke begegnen, die nach der Gleichung:

$$k_2(p_a, t) = k_3(p_a, t) \tag{2}$$

zusammenhängen. Längs der Sublimationscurve, resp. der Schmelzcurve werden Temperaturen und Drucke vorkommen, deren gegenseitige Beziehung durch:

$$k_3(p_b, t) = k_1(p_b, t), \tag{3}$$

resp. durch:

$$k_1(p_c, t) = k_2(p_c, t) \tag{4}$$

gegeben ist. Nehmen wir an, dass wir uns jedesmal vom dreifachen Punkte (p_0, t_0) nur unendlich wenig, um dt z. B., entfernt haben. Dann können die sechs in (2), (3) und (4) befindlichen Functionen in folgende Gestalt gebracht werden:

$$(5)\quad k_2(p_a, t_a) = k_2(p_0, t_0) + \frac{\partial k_2(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \frac{\partial p_a}{\partial t} dt + \frac{\partial k_2(p_0, t_0)}{\partial t_0} dt;$$

$$(6)\quad k_3(p_b, t_b) = k_3(p_0, t_0) + \frac{\partial k_3(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \frac{\partial p_b}{\partial t} dt + \frac{\partial k_3(p_0, t_0)}{\partial t} dt \text{ u. s. w.}$$

Werden diese Werthe in (2), (3) und (4) eingeführt, und darauf diese Gleichungen addirt, so kommt:

$$(7)\quad \left| \begin{array}{l} \dfrac{\partial k_2(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \dfrac{\partial p_a}{\partial t} + \dfrac{\partial k_3(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \dfrac{\partial p_b}{\partial t} + \dfrac{\partial k_1(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \dfrac{\partial p_c}{\partial t} \\ = \dfrac{\partial k_3(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \dfrac{\partial p_a}{\partial t} + \dfrac{\partial k_1(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \dfrac{\partial p_b}{\partial t} + \dfrac{\partial k_2(p_0, t_0)}{\partial p_0} \cdot \dfrac{\partial p_c}{\partial t}. \end{array} \right.$$

Wir wollen mit v_1, v_2, v_3 die Volumina der Masseneinheit für die Körper *I*, *II*, *III* im dreifachen Punkte bezeichnen; dann kann man:

$$(8)\quad \frac{\partial k_1(p_0, t_0)}{\partial p_0} = v_1; \qquad \frac{\partial k_2(p_0, t_0)}{\partial p_0} = v_2; \qquad \frac{\partial k_3(p_0, t_0)}{\partial p_0} = v_3$$

setzen, wodurch aus (7) die bemerkenswerthe Gleichung resultirt:

$$(9)\quad (v_2 - v_3)\frac{\partial p_a}{\partial t} + (v_3 - v_1)\frac{\partial p_b}{\partial t} + (v_1 - v_2)\frac{\partial p_c}{\partial t} = 0.$$

Da diese Gleichung für die Theorie des dreifachen Punktes besondere Wichtigkeit haben zu können scheint, so dürfte es berechtigt sein, dieselbe als *charakteristische Gleichung des dreifachen Punktes* zu bezeichnen.

Ihre physikalische Bedeutung ist aus Folgendem erkennbar. Es bedeute r_a, r_b, r_c den auf die Masseneinheit bezogenen Werth der latenten Verdampfungs-, Sublimations-, resp. Schmelzwärme im dreifachen Punkte. Dann ist:

$$(10)\quad r_a = t_0(v_3 - v_2)\frac{\partial p_a}{\partial t};$$

$$(11)\quad r_b = t_0(v_3 - v_1)\frac{\partial p_b}{\partial t};$$

$$(12)\quad r_c = t_0(v_2 - v_1)\frac{\partial p_c}{\partial t}.$$

Daher hat die Gl. (9) die einfache Bedeutung, dass im dreifachen Punkte:

$$(13)\quad r_c = r_b - r_a.$$

Das gleiche Ergebniss können wir auch unmittelbar aus dem zweiten Hauptsatze herleiten, indem wir einen umkehr-

baren, isothermen, die drei betreffenden Aggregatszustandsänderungen einschliessenden Kreisprocess ausführen und das Integral $\int dQ = 0$ für denselben berechnen.

Aus der Gl. (9) folgt ferner:

$$(14) \qquad \left(\frac{\partial p_a}{\partial t} - \frac{\partial p_b}{\partial t}\right)(v_2 - v_3) = \left(\frac{\partial p_c}{\partial t} - \frac{\partial p_b}{\partial t}\right)(v_2 - v_1);$$

diese Gleichung ist bereits von R. v. Helmholtz auf einem ganz anderen Wege gefunden worden.[1]) In ähnlicher Weise findet man ferner:

$$(15) \qquad \left(\frac{\partial p_b}{\partial t} - \frac{\partial p_c}{\partial t}\right)(v_3 - v_1) = \left(\frac{\partial p_a}{\partial t} - \frac{\partial p_c}{\partial t}\right)(v_3 - v_2)$$

und eine dritte ähnliche Gleichung, die sich aus (14) und (15) ergibt.

Werden Drucke p_a, p_b, p_c untereinander bei einer Temperatur verglichen, die von der Fundamentaltemperatur nur sehr wenig verschieden ist, so kann:

$$p_a = p_0 + \frac{\partial p_a}{\partial t} dt \quad \text{u. s. w.}$$

gesetzt werden; daher dürfen die Ausdrücke:

$$\left(\frac{\partial p_a}{\partial t} - \frac{\partial p_b}{\partial t}\right) dt, \qquad \left(\frac{\partial p_c}{\partial t} - \frac{\partial p_b}{\partial t}\right) dt \quad \text{u. s. w.}$$

durch $p_a - p_b$, $p_c - p_b$ u. s. w. ersetzt werden. Alsdann wird (14) in die Gleichung verwandelt:

$$(16) \qquad p_a - p_b = (p_c - p_b)\frac{v_1 - v_2}{v_3 - v_2};$$

man wird auf diese Weise auf die von Planck gegebenen[2]) Beziehungen geführt, die zu Zahlenrechnungen sich besonders eignen.

Aus den Gleichungen (10) und (11) wird gefunden:

$$(17) \qquad \frac{\partial o_b}{\partial t} - \frac{\partial o_a}{\partial t} = \frac{1}{t_0}\left(\frac{r_b}{v_3 - v_1} - \frac{r_a}{v_3 - v_2}\right)$$

und diese Gleichung ist vollkommen exact. Werden hierin v_1 und v_2 gegen v_3 vernachlässigt, so resultirt die bekannte Kirchhoff'sche Gleichung:

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30.** p. 407. 1887.
2) M. Planck, Wied. Ann. **15.** p. 450. 1882.

$$\frac{\partial p_b}{\partial t} - \frac{\partial p_a}{\partial t} = \frac{r_c}{t_0 v_3}; \tag{18}$$

wird dagegen nur die Differenz zwischen v_1 und v_2 vernachlässigt und die Gl. (14) zu Hülfe gezogen, so entsteht die von R. v. Helmholtz aufgestellte Doppelgleichung:

$$\frac{\partial p_b}{\partial t} - \frac{\partial p_a}{\partial t} = \left(\frac{\partial p_c}{\partial t} - \frac{\partial p_b}{\partial t}\right)\frac{v_2 - v_1}{v_3 - v_2} = \frac{r_c}{t_0 (v_3 - v_2)}. \tag{19}$$

Wenn indessen R. v. Helmholtz [1]) daraus den Schluss zieht, dass die J. Thomson'sche Gleichung:

$$\frac{\partial p_c}{\partial t} = \frac{r_c}{t_0 (v_2 - v_1)} \tag{20}$$

„nicht ganz genau ist, sondern dass noch $\partial p_b/\partial t$ von $\partial p_c/\partial t$ zu substrahiren ist", so beruht dieser Schluss auf einem offenbaren Irrthum. Denn in der Doppelgleichung (19) ist — wie aus obigem ersichtlich — das erste Glied streng dem zweiten gleich, dagegen sind beide dem dritten nur näherungsweise gleich. Dass die Gl. (20) strenge Gültigkeit besitzt, folgt schon daraus, dass sie oben zur Gl. (13) führte. Uebrigens stellt sie bekanntlich [2]) nur eine andere Form der fundamentalen Bedingung $k_1 (p_c, t) = k_2 (p_c, t)$ vor.

1) R. v. Helmholtz, l. c. p. 408.

2) Vgl. z. B. M. Planck, Wied. Ann. 30. p. 573. 1887.

XI. *Bestimmung der optischen Constanten des Kobalts; von P. Drude.*

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich von einer Reihe von Metallen die optischen Constanten nach der Reflexionsmethode bestimmt. Es fehlte in dieser Reihe das Kobalt, welches mir damals nicht zur Verfügung stand. Hr. Dr. H. E. J. G. du Bois in Berlin hatte die Güte, mir neuerdings ein Stück Kobalt zu senden, und da die Herren du Bois und Rubens[2]) vor kurzem den Brechungsexponenten des Kobalt nach der Prismenmethode bestimmt haben, so hat es wohl ein gewisses Interesse, die jetzt von mir nach der Reflexionsmethode erhaltenen Zahlen anzugeben, zumal da ihre Kenntniss beim Studium des am Kobalt auftretenden Kerr'schen Phänomens von Wichtigkeit ist.

Betreffs der genaueren Beschreibung der angewandten Methode verweise ich auf meine oben genannte frühere Arbeit. Das Beobachtungsinstrument war dasselbe, wie das dort angewandte.

Hr. Privatdocent Dr. Buchka in Göttingen hatte die Güte, die chemische Analyse des Stückes anstellen zu lassen. Dieselbe ergab:

Co 96,5; Ni 1,5; Fe 0,9; Cu 0,6 Proc.

Es wurde stets unter dem Einfallswinkel $\varphi = 75^0$ beobachtet. — Im Folgenden bedeutet in bekannter Bezeichnungsweise ψ den Winkel der wiederhergestellten Polarisation, Δ die relative Phasendifferenz des parallel zur Einfallsebene und des senkrecht zur Einfallsebene polarisirten reflectirten Lichtes. C bedeutet die Einstellung des Babinet'schen Compensators. Für Natriumlicht entsprach $C = 36{,}18$ einer relativen Phasendifferenz $\Delta = \pi$, $C = 45{,}09$ entsprach $\Delta = 0$.

Durch unten angefügte Indices 1 und 2 bezeichne ich die in denjenigen beiden Lagen des Metallspiegels beobachteten Werthe, in welchen die durch die mechanische Bearbeitung erzeugten Risse parallel oder senkrecht zur Einfallsebene lagen. Es ergab sich für Natriumlicht:

1) P. Drude, Wied. Ann. **39.** p. 481. 1890.
2) H. E. J. G. du Bois u. H. Rubens, Berl. Ber. **38.** p. 955. 1890. Wied. Ann. **41.** p. 507. 1890.

Grob gefeilt:	$2\psi_1 = 64^\circ\ 3'$,	$C_1 = 39{,}95$,
	$2\psi_2 = 55\ 25$,	$C_2 = 40{,}72$.
Fein gefeilt:	$2\psi_1 = 64\ 8$,	$C_1 = 40{,}01$,
	$2\psi_2 = 57\ 36$,	$C_2 = 40{,}38$.
Mit einem Messer geschabt:	$2\psi_1 = 63\ 2$,	$C_1 = 40{,}07$,
	$2\psi_2 = 57\ 35$,	$C_2 = 40{,}41$.
Mit Schmirgelpapier Nr. 2 behandelt (grob):	$2\psi_1 = 63\ 0$,	$C_1 = 40{,}15$,
	$2\psi_2 = 48\ 20$,	$C_2 = 40{,}53$.
Mit Nr. 1 gerieben:	$2\psi_1 = 63\ 30$,	$C_1 = 40{,}14$,
	$2\psi_2 = 48\ 16$,	$C_2 = 40{,}56$.
Mit Nr. 0 gerieben:	$2\psi_1 = 63\ 0$,	$C_1 = 40{,}10$,
	$2\psi_2 = 57\ 5$,	$C_2 = 40{,}10$.
Mit Nr. 000 gerieben:	$2\psi_1 = 63\ 5$,	$C_1 = 40{,}23$,
	$2\psi_2 = 58\ 10$,	$C_2 = 40{,}26$,
Mit Nr. 0000 gerieben:	$2\psi_1 = 63\ 3$,	$C_1 = 40{,}13$,
	$2\psi_2 = 59\ 15$,	$C_2 = 40{,}28$.

Diese Zahlen zeigen, dass beim Kobalt der Einfluss der Risse qualitativ sich in ganz derselben Weise geltend macht, wie bei den übrigen Metallen. Die mit dem Index 1 behafteten Werthe stimmen überall angenähert überein und ergeben daher Zahlen, welche auch ungefähr für den „normalen“ Zustand des Spiegels erhalten werden müssen, die mit dem Index 2 behafteten Werthe nähern sich um so mehr den obigen (mit Index 1 behafteten), je feiner die Risse des Spiegels sind. Zu beachten ist, dass bei grober Bearbeitung $2\psi_1$ sich stark von $2\psi_2$ unterscheidet, während dies beim Nickel und Stahl nicht der Fall ist. — Aus der Tabelle ergibt sich ferner, dass Kobalt durch die Behandlung mit Schmirgelpapier nicht verunreinigt wird, was sehr wesentlich ist, falls man eine hohe Politur erreichen will.

Um diese zu erhalten, genügte es nicht, den Kobaltspiegel mit dem Polirstahl zu behandeln, da er zu hart war, als dass man ihn durch den Stahl hätte glätten können. Ich versuchte daher, analog wie bei den harten Metallen Eisen und Nickel, die letzten Risse durch Reiben auf Pariser Roth zu entfernen, welches nur trocken angewandt wurde und auf einem Stück noch unbenutzten Putzleders aufgestreut war. Es zeigte sich, dass man in der That dadurch eine hohe Politur dem Kobalt geben kann, ohne es wesentlich zu verunreinigen.

Nach einigem Poliren auf Pariser Roth erhielt ich die Zahlen:

$$2\psi_1 = 63^\circ\ 18', \quad C_1 = 39{,}90;$$
$$2\psi_2 = 62\ 23, \quad C_2 = 39{,}91.$$

Die Differenz von ψ_2 gegen ψ_1 zeigt, dass noch Kratzen vorhanden waren, wie man auch bei genauer directer Besichtigung bemerken konnte, die kleinen Compensatorzahlen weisen auf grosse Reinheit der Oberfläche hin.

Um dieselbe möglichst rein zu erhalten, wurde der Spiegel darauf wiederum auf Schmirgelpapier Nr. 0000 abgerieben und dann weitere Politur mit Pariser Roth fortgesetzt. Ich erhielt:

$$2\psi_1 = 62^0\,39', \quad C_1 = 39{,}82$$
$$2\psi_2 = 62\;\;42, \quad C_2 = 39{,}89.$$

Der Spiegel enthielt noch Kratzen nach mehreren Richtungen. ψ_1 und ψ_2 haben hier daher nur die Bedeutung, dass sie die für zwei zu einander rechtwinkligen Lagen des Spiegels erhaltenen Azimuthe der wiederhergestellten Polarisation bedeuten. Die Compensatorzahlen sind die kleinsten, welche am Kobalt beobachtet sind; das Mittel derselben, nämlich $C = 39{,}86$, ist daher als dem reinsten Zustande des Spiegels entsprechend den folgenden Rechnungen zu Grunde gelegt.

Die Politur wurde nun mit Pariser Roth noch fortgesetzt, bis dass ich eine grössere Stelle (Rechteck von 5 und 11 mm Seitenlänge) erhielt, die kratzenfrei war. Nach Abblendung der weniger gut polirten Stellen des Spiegels erhielt ich:

$$2\psi_1 = 64^0\,11', \quad C_1 = 40{,}02,$$
$$2\psi_2 = 64\;\;8, \quad C_2 = 40{,}00.$$

Die Coincidenz von ψ_1 und ψ_2, sowie die Uebereinstimmung mit den bei grober mechanischer Bearbeitung erhaltenen Werthen von ψ_1 zeigt an, dass merkbare Kratzen nicht mehr vorhanden waren. Die gegenüber der letzten Beobachtung vergrösserten Zahlen des Compensators weisen auf eine geringe Verunreinigung des Spiegels hin. Bei dem geringen Einfluss, den diese auf ψ hat, sind trotzdem die hier erhaltenen Zahlen als für den „normalen" Zustand gültig angenommen, d. h. für ihn ist gesetzt:

$$2\psi = 64^0\,9'; \quad C = 39{,}86; \quad \Delta = \pi - 74^0\,24'.$$

In unveränderter Lage des Spiegels wurde auch im rothen Lichte beobachtet, indem das von einem Linnemann'schen Zirkonbrenner herrührende weisse Licht durch rothes Glas abgeblendet wurde. Das so erhaltene Licht hat

igefähr eine Wellenlänge von $640 . 10^{-6}$ mm. Es ergaben :h die Zahlen:

$$2\psi = 64^0 14', \qquad C = 40{,}20.$$

Nach dieser Beobachtung ergab eine Wiederholung des tzten Versuchs im Natriumlicht:

$$2\psi = 64^0\ 8', \qquad C = 40{,}07.$$

Es ist also C innerhalb der seit der ersten Beobachtung rstrichenen Zeit (fast $^1/_2$ Stunde) von $C = 40{,}02$ (der Spiegel fand sich bei den letzten Versuchen nur in der Lage 1), f 40,07 gewachsen, was auf geringe während dieser Zeit ontan eingetretene Verunreinigung deutet. Demnach ist igenommen, dass 40,05 die Compensatoreinstellung im atriumlicht für die Zeit der Beobachtung im rothen Lichte ewesen wäre, d. h. dass im rothen Lichte C um 15 Trommeltheile gegen die Compensatoreinstellung im Natriumlicht ächst.

Es sind daher für rothes Licht als dem normalen Zutande des Spiegels entsprechend angenommen:

$$2\psi = 64^0 14', \qquad C = 40{,}01.$$

Aus letzter Zahl berechnet sich auf Grund der für rothes icht gültigen Reduction der Compensatoreinstellungen:

$$\Delta = \pi - 72^0 0'.$$

Im Folgenden gelten die ungestrichenen Werthe für atriumlicht, die gestrichenen für rothes Licht der genannten rt. Es bedeuten: n den Brechungsexponenten, $n\varkappa$ den bsorptionscoëfficienten, J die unter senkrechter Incidenz flectirte Intensität, falls das einfallende Licht die Intenität 100 besitzt, λ die Wellenlänge, $\overline{\psi}$ das Hauptazimuth, den Haupteinfallswinkel. Ferner ist $U^2 = n^2(1 + \varkappa^2)$ getzt. Auf Grund der früher von mir angegebenen Formeln[1]) lgt dann aus den mitgetheilten Beobachtungen:

$n = 2{,}12;$	$n' = 2{,}22.$	
$n\varkappa = 4{,}03;$	$n'\varkappa' = 4{,}19;$	$n'\varkappa' . \lambda/\lambda' = 3{,}86.$
$\varkappa = 1{,}90;$	$\varkappa' = 1{,}89.$	
$J = 67{,}5;$	$J' = 68{,}5.$	
$U^2 = 20{,}7;$	$U'^2 = 22{,}5.$	
$\overline{\varphi} = 78^0\ 5';$	$\overline{\varphi}' = 78^0 29'.$	
$\overline{\psi} = 31^0 40';$	$\overline{\psi}' = 31^0 35'.$	

1) P. Drude, l. c. p. 504, 507, 512.

Der Werth von U^2 ist hiernach beim Kobalt von ungefähr derselben Grösse, wie bei den meisten übrigen Metallen. Ebenso verhält sich dasselbe hinsichtlich der Dispersion des n und des $\overline{\varphi}$ den meisten Metallen analog, indem beide mit wachsender Wellenlänge zunehmen. Da J sich nicht wesentlich von J' unterscheidet, so deutet dies auf keine ausgeprägte Färbung im reflectirten Lichte hin, was die Anschauung bestätigt. Dagegen ist aus der Differenz von $n'\varkappa'/\lambda'$ gegen $n\varkappa/\lambda$ zu schliessen, dass Kobalt rothes Licht besser durchlässt, als gelbes.

Die von den Herren du Bois und Rubens nach der Prismenmethode gewonnenen Zahlen sind:

$$n = 2{,}76; \qquad n' = 3{,}10.$$

Dieselben ergeben sich also höher, als die hier mitgetheilten. Die Differenz ist eine ähnliche, wie sie beim Eisen nach den beiden verschiedenen Methoden erhalten ist, dagegen stimmen die beim Nickel nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen gut überein.

Frühere Beobachtungen des Hrn. Quincke[2]) ergaben:

	$\overline{\varphi}$	ψ
Für rothes Licht (Linie C):	76° 45′	30° 59′
Für grünes Licht (Linie E):	75 8	31 56

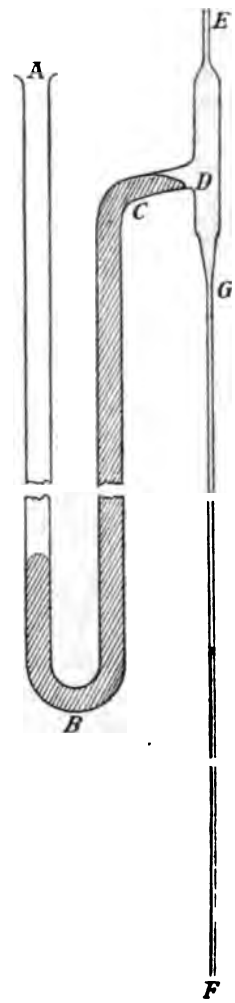
Diese Werthe unterscheiden sich von den von mir erhaltenen hauptsächlich nur hinsichtlich des $\overline{\varphi}$. Dass Hr. Quincke kleinere Haupteinfallswinkel beobachtet hat, steht im Einklang mit der von mir ausgesprochenen Ansicht, dass die früheren Beobachtungen über Metallreflexion an nicht reinen Spiegeln angestellt sind.

Göttingen, Phys. Inst., November 1890.

1) Q. Quincke, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 336. 1874.

Intermittirende Quecksilberfalluftpumpe; von K. Prytz.

r Herstellung eines vollkommenen Vacuums mit gerin-
rbrauche von Quecksilber habe ich die folgende Pumpe
irt. *ABC* ist eine 80 cm hohe
ıe Röhre, welche sich in der
CD fortsetzt. *CD* hat eine
Neigung gegen die Horizontale
t an die Fallröhre *EF* ange-
ɜen. *BCD* und *EG* sind unge-
cm weit.



ıter *D* verengert sich die Fall-
ɜuerst schnell, dann aber lang-
odass sie einen spitzen Trichter
ldet; der Trichter setzt sich in
1 mm weiten, ca. 150 cm langen
GF fort. Die schräge Röhre
ıd der Trichter sind die für
Pumpe eigenthümlichen Theile.
hre *DE* führt nach dem zu ent-
en Raum.

ıber die Mündung der Röhre *AB*
in unten mit Abflussröhre und
ɜrschluss versehenes Gefäss ge-
von diesem lässt man Queck-
ıit geeigneter Geschwindigkeit in
neinfallen. Unter *F* wird ein
zur Aufnahme des Quecksilbers
.

enn man mit der Pumpe arbei-
l, füllt man die Röhre *ABC* bis
Quecksilber und regulirt dann
schwindigkeit so, dass dasselbe
ı in *CD* hinaufsteigt. Bei *D*
ıs Quecksilber wegen der Capil-
zurückgehalten, bis zuletzt der Druck zu gross ge-
ist; dann fliesst auf einmal eine gewisse Menge in

den Trichter *DG* über; ein Theil der Luft darin wird durch das abfliessende Quecksilber abgesperrt und in die enge Röhre *GF* getrieben. Der Trichter muss gleichförmig in die enge Röhre *GF* übergehen und muss so spitz sein, dass die übergeflossene Menge Quecksilber eine hinlänglich grosse Höhe bekommt, um weiter zu fallen und so die abgesperrte Luft vor sich hintreiben zu können.

Inzwischen häuft sich das Quecksilber wieder in der schrägen Röhre *CD* an, bis eine neue Menge in den Trichter hinabfällt, wodurch eine neue Menge Luft mitgerissen wird. Es fliesst also das Quecksilber in dieser Pumpe intermittirend in die Fallröhre, während in den anderen mir bekannten Fallpumpen ein stetiger Strom von Quecksilber eintritt, welches sich in der Fallröhre in Tropfen theilt. In meiner Pumpe geht jede Menge fast ungetheilt wie ein langer Faden durch die Röhre. Der Nutzeffect wächst proportional der Länge der Röhre *GF*.

Durch den intermittirenden Gang kann man erreichen, dass kein Quecksilber nutzlos hindurchgeht, indem die jedesmal abfliessende Quecksilbermenge so klein gewählt wird, dass sie höchtens die enge Röhre *GF* füllt.

In dem hier beschriebenen Exemplar meiner Pumpe geht bei jeder Intermittenz ungefähr $^1/_2$ cbcm Quecksilber über, welches bei Atmosphärendruck jedesmal 1,25 cbcm Luft mit sich nimmt.

Um die Vollständigkeit des Vacuums zu prüfen, zog ich die Röhre *DE* zu einer oben zugeschmolzenen Spitze aus und liess die Pumpe eine ziemlich lange Zeit arbeiten. Am Ende dieser Zeit fiel das Quecksilber mit metallischem Klange und man sah keine Luftblasen in der Fallröhre. Darauf sperrte ich die Fallröhre unten ab und füllte die ganze Pumpe mit Quecksilber. Ich konnte dann auch mit der Lupe keine Luftblase in der Spitze der Röhre *DE* wahrnehmen.

Phys. Inst. d. Polytechn. Kopenhagen.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891. ANNALEN № 2.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLII.

I. *Ueber das Verhalten dünner Niederschlagsschichten gegen den electrischen Strom;* von *A. Oberbeck.*

1. Die weitgehenden Schlüsse, welche man in neuester Zeit aus der Thatsache allein, dass es halbdurchlässige Wände oder Niederschlagsmembranen gibt, gezogen hat, haben auf dieselben die allgemeine Aufmerksamkeit gelenkt. Von verschiedenen Seiten sind weitere Untersuchungen ihrer Eigenschaften ausgeführt oder in Aussicht gestellt worden. Auch das Verhalten dieser Membranen gegen einen hindurchgehenden electrischen Strom wurde vor kurzem untersucht.

Zunächst hat W. Ostwald[1]) durch einen Versuch den Nachweis geliefert, dass eine Niederschlagsmembran von Ferrocyankupfer zwischen den Lösungen von Ferrocyankalium und Kupfersulfat keineswegs isolirt, dass aber der electrische Strom nach kurzer Zeit erheblich geschwächt wird und dass ferner infolge des Stromdurchganges durch die Membran in derselben eine electrische Gegenkraft sich ausbildet. Ostwald entwickelt im Anschluss an diesen Versuch seine Anschauung von dem ganzen Vorgang, wobei er von dem Satz ausgeht, dass „von einer Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Membranen für bestimmte Salze nicht wohl die Rede sein kann, wohl aber von einer solchen für bestimmte Ionen".

Ferner hat G. Tammann[2]) den Widerstand von Niederschlagsmembranen mit Hülfe von Wechselströmen untersucht und gefunden, dass derselbe bei Membranen von Ferro-

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **6.** p. 70. 1890.
2) G. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **6.** p. 237. 1890.

cyankupfer und Ferrocyanzink, welche für die Membranbildner undurchlässig sind, verschwindend klein ist und lange Zeit unverändert bleibt, dass dagegen der Widerstand durchlässiger Membranen verhältnissmässig gross ist und mit der Zeit noch erheblich wächst.

Es schien mir von Interesse, den angeregten Gegenstand eingehender an einer grösseren Zahl von Niederschlagsschichten, — undurchlässigen und durchlässigen — zu untersuchen, besonders auch die Bildung electromotorischer Gegenkräfte an solchen Grenzschichten näher zu verfolgen. Die Beobachtung ergab, dass dieselben in einer grossen Zahl von Fällen wirklich vorhanden und zum Theil von recht erheblicher Grösse sind.

2. Bevor ich zu einer Beschreibung meiner Versuche übergehe, erwähne ich noch eine Reihe früher beobachteter Thatsachen, welche mit den hier untersuchten Erscheinungen in Beziehung stehen.

Polarisationserscheinungen an der Grenze ungleichartiger Electrolyte sind zuerst von Du Bois-Reymond[1]) beobachtet worden. Hier handelte es sich aber um Flüssigkeiten, welche keine Niederschläge an ihrer Grenze bilden. Auch waren die unter dem Einfluss einer starken Kette entstandenen electromotorischen Kräfte stets sehr klein.

Näher verwandt mit dem untersuchten Gegenstand ist wahrscheinlich die ebenfalls von Du Bois-Reymond[2]) entdeckte „innere Polarisation". Geht ein starker Strom durch poröse, mit electrolytischen Flüssigkeiten getränkte Substanzen, so entstehen in denselben electromotorische Gegenkräfte. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Annahme, dass die festen Substanzen eine, allerdings nur geringe Leitungsfähigkeit besitzen und daher bei Eintritt und Austritt des Stromes Anlass zur Ausscheidung polarisirender Ionen geben.

Endlich sind die mannigfaltigen qualitativen älteren Versuche über den Durchgang des electrischen Stromes durch

1) Du Bois-Reymond, Monatsber. d. Berl. Acad. 1856. p. 395.
2) Du Bois-Reymond, Monatsber. d. Berl. Acad. 1856. p. 450. 1859. p. 68.

verschiedene, aneinandergrenzende Flüssigkeiten hier zu erwähnen. Dieselben sind von G. Wiedemann[1]) zusammengestellt worden. In einigen Fällen grenzen Flüssigkeiten aneinander, welche bei Berührung feste Niederschläge bilden, die durch den Strom verändert werden. Als Beispiel will ich den Versuch Nr. 43 anführen. Die Strombahn besteht aus Kupfersulfat und Kalilauge, getrennt durch eine feste Membran. An derselben findet sich nach dem Stromdurchgang ausser Kupferoxydhydrat auch metallisches Kupfer.

Hierzu bemerkt G. Wiedemann: „Dies konnte davon herrühren, dass das in den Poren der Blase durch die Kalilauge gefällte Metalloxyd sich wie ein metallischer Leiter verhält, an welchem sich einerseits aus dem Metallsalz das Metall, andererseits aus dem Kali Sauerstoff abscheidet.“ Bei einem derartigen Vorgang muss man erwarten, dass die Niederschlagsschicht der Sitz einer electromotorischen Polarisation wird. Letztere würde sogar ein sehr empfindliches Mittel sein, das Vorhandensein derartiger Ausscheidungen festzustellen, auch wenn dieselben noch nicht sichtbar geworden sind.[2]) Hiernach schien es wünschenswerth, eine grössere Zahl derartiger Combinationen mit Rücksicht auf die entstehende Polarisation zu untersuchen und besonders auch festzustellen, ob undurchlässige und durchlässige Schichten in dieser Beziehung sich verschieden verhalten.

3. Da es sich um längere Durchleitung stärkerer Ströme durch die Niederschlagsmembranen handelt, so konnte eine freie Membran, wie bei den Versuchen von Tammann, nicht benutzt werden. Vielmehr musste dieselbe durch einen festen Träger fixirt werden.

In den meisten Fällen habe ich hierzu, wie Ostwald Pergamentpapier benutzt. Einige Versuche wurden auch nach dem Vorgange von Pfeffer mit Thonzellen als Trägern der Membranen angestellt.

Gewöhnlich wurde die folgende Versuchsanordnung benutzt. Die eine der beiden Flüssigkeiten befand sich in einem Becherglas. Mit der anderen Flüssigkeit wurden zwei

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 2. p. 597.
2) Vgl. A. Oberbeck, Wied. Ann. 31. p. 337. 1887.

unten durch Pergamentpapier verschlossene Glasröhren von etwa 20 mm Durchmesser gefüllt. Dieselben tauchten in die erste Flüssigkeit soweit ein, dass die freien Oberflächen gleich hoch standen. Bei gutem Verschluss der Röhren entstand in den meisten Fällen weder innen noch aussen eine Trübung durch den Niederschlag, welcher sich nur in der trennenden Papierschicht ausbildete.

Da nur die Polarisation an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten gemessen werden sollte, so mussten unpolarisirbare Metallelectroden benutzt werden. Hierzu konnten zunächst amalgamirte Zinkstäbe in Lösungen von Zinksulfat und Zinkchlorid dienen. Aus geeigneten Vorversuchen ergab sich indess, dass auch Kupferelectroden in den Lösungen verschiedener Kupfersalze bei den angewandten Strömen so schwach polarisirt wurden, dass man von der Berücksichtigung dieser Polarisation absehen konnte.

Da es sich zunächst um eine allgemeine Orientirung auf diesem Gebiet handelte, so wurde die Polarisation nach schnellem Umlegen einer Wippe gemessen. Die in dem secundären Stromkreis vorhandene electromotorische Kraft wurde durch den Zweigstrom einer Kette von drei Daniell compensirt. Neben diese war ein grosser Widerstand eingeschaltet. Ein Widerstandskasten bildete die Zweigleitung In demselben wurde der Widerstand so regulirt, dass bei dem Umlegen der Wippe an einem Spiegelgalvanometer eben noch ein kleiner Ausschlag von 1 bis 2 Scalentheilen im Sinne der zu messenden Polarisationskraft entstand. Nach dieser ersten Zuckung ging die Nadel schnell durch den Nullpunkt nach der anderen Seite. Die entstandene Polarisation verhielt sich ganz wie diejenige gewöhnlicher Metallelectroden, welche unmittelbar nach Unterbrechung des primären Stromes mehr oder weniger schnell abnimmt. Die beobachteten Werthe sind daher etwas zu klein. Doch zeigte ein langsameres oder schnelleres Umlegen der Wippe, dass der Unterschied jedenfalls nur sehr gering war. Selbstverständlich wurde bei der eigentlichen Beobachtung die Umschaltung so schnell wie möglich bewerkstelligt. Durch einen anderen Umschalter konnte ein Clarkelement an Stelle der Polarisationszelle gesetzt und durch dieselben drei Daniell

compensirt werden. Hiernach wurde die electromotorische Kraft der Polarisation in Volt umgerechnet.

Bei einer weiteren Reihe von Versuchen sollte ausschliesslich die an der *einen oder* an der *anderen* Niederschlagsmembran erregte Polarisation einzeln gemessen werden. Dann wurde noch eine dritte, unten durch eine Papiermembran geschlossene Glasröhre, mit der entsprechenden Salzlösung gefüllt und mit der Zink- oder Kupferelectrode versehen, in die Flüssigkeit eingeführt und die Verbindung so hergestellt, dass durch Umlegen der Wippe diese Röhre mit einer der beiden anderen, polarisirten Röhren zu einem Stromkreis combinirt wurde.

Endlich wurde auch die Stärke des primären Stromes bei allen Versuchen verfolgt. Hierzu diente dasselbe Spiegelgalvanometer. Durch eine weitere Rolle desselben ging ein schwacher Zweigstrom des primären Stromes. Aus der Ablenkung konnte nach vorangegangener Vergleichung mit einem Ampèremeter auf die Stärke des Hauptstromes geschlossen werden. Selbstverständlich war dieser Zweig offen, wenn die Polarisationsbeobachtungen angestellt wurden.

Der primäre Strom wurde durch eine Kette von sieben Daniell'schen Elementen geliefert; derselbe hatte also nahezu eine electromotorische Kraft von 8 Volt.

4. Nach dem Plane der Untersuchung sollten ausser den bekannten, Membranen bildenden Flüssigkeiten noch weitere Combinationen angewandt werden, bei denen an der Grenze Niederschläge entstehen, welche jene Eigenschaft nicht besitzen. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass man dabei zwei Gruppen unterscheiden kann.

Der galvanische Strom durchläuft von der Anode aus zunächst eine Flüssigkeit (Lösung von Kupfer- oder Zinksalzen), deren Ionen A (Anion) und K (Kation) sein mögen, sodann eine zweite Flüssigkeit, deren Ionen mit A' und K' bezeichnet werden, schliesslich wieder die erste Lösung. Je nach der Natur der Lösungen kann nun der feste Niederschlag aus K und A' oder aus A und K' sich bilden, während in beiden Fällen die beiden anderen Bestandtheile zu löslichen Salzen sich verbinden. Als Beispiel der ersten Gruppe würde Kupfersulfat und Ferrocyankalium dienen,

aus welchen sich das unlösliche Ferrocyankupfer bildet. Als Beispiel der anderen Gruppe mag Kupfersulfat und Bleinitrat genannt werden, wobei sich das unlösliche Bleisulfat bildet. In dem ersten Fall werden durch die Electrolyse an die der Anode nächstliegende Grenzfläche diejenigen Ionen herangeführt, welche dort den Niederschlag verstärken. Im zweiten Fall geschieht das gleiche an der der Kathode näher liegenden Grenzschicht.

Zur Abkürzung will ich diese beiden Grenzschichten als Anoden- und als Kathodenmembran bezeichnen. Dann kann man die beiden Gruppen von Flüssigkeitscombinationen dadurch unterscheiden, dass bei der ersten durch Electrolyse die Anodenmembran, bei der zweiten die Kathodenmembran verstärkt wird.

Wie schon bemerkt, wurde die Polarisation sowohl beider Grenzschichten als auch diejenige jeder einzelnen untersucht. Im letzten Fall ergab sich durchgängig, dass die Polarisation nur an derjenigen Grenzschicht ihren Sitz hat, welche durch die Electrolyse verstärkt wird. Es wird daher genügen, wenn hier nur diejenigen Versuche mitgetheilt werden, bei denen die Gesammtpolarisation bestimmt wurde.

Soweit mir bekannt, ist noch keineswegs allgemein festgestellt, welche Niederschlagsmembranen für die Membranbildner undurchlässig sind. Ausser der bekanntesten Membran des Ferrocyankupfers soll nach Tammann nur noch das Ferrocyanzink dieselbe Eigenschaft besitzen. Dagegen gibt es, wie schon M. Traube[1]) in der ersten Untersuchung dieses Gegenstandes gezeigt hat, jedenfalls noch viele Niederschläge, die Membranenform annehmen können.

Hiernach bildeten selbstverständlich die beiden erstgenannten Membranen den Ausgangspunkt der Untersuchung. Sie konnten durch Combinationen von Ferrocyankalium mit allen löslichen Kupfer- und Zinksalzen hergestellt werden. Es lag nahe, im Gegensatz dazu dieselben Salzlösungen mit Ferrocyankalium zu combiniren. Die dabei entstehenden Niederschläge zeigen äusserlich keine Neigung zur Membran-

1) B. Reichert u. E. du Bois-Reymond, Archiv für Anatomie u. Physiologie. 1867. p. 124.

bildung. Auch ist mir kein Versuch bekannt, aus welchem zu schliessen wäre, dass die entsprechenden Niederschlagsschichten undurchlässig wären. Es konnten ferner die Kupfer- und Zinksalze mit den Carbonaten der Alkalien combinirt werden. Alle diese Combinationen gehören der ersten Gruppe an. Um auch einige Beispiele für die zweite Gruppe zu untersuchen, wurden zwischen die Sulfate des Kupfers oder Zinks die Lösungen der Salze solcher Metalle eingeschaltet, welche unlösliche oder mehr oder weniger schwerlösliche Sulfate bilden. Solche Metalle sind Blei und Barium, dann auch Strontium und Calcium. Ferner wurde zwischen die Chloride des Zinks oder Kupfers Silbernitrat gebracht, wobei das unlösliche Chlorsilber die Grenzschicht bildete. Die Niederschläge dieser Gruppe gelten wohl allgemein als durchlässig.

5. Bekanntlich bildet sich die Polarisation an Metallelectroden erst einige Zeit nach dem Stromschluss vollständig aus. Auch hängt dieselbe von der Stärke des polarisirenden Stromes oder genauer von der Stromdichtigkeit an der Electrode ab. Ein gleiches Verhalten zeigten auch hier die Polarisationen. Daher wurde die Zeit vom Stromschluss an gezählt und dann in gewissen Intervallen die Intensität des primären Stromes und die electromotorische Kraft der Polarisation in der früher besprochenen Weise festgestellt. In den folgenden Tabellen ist stets die Zeit, welche seit dem Stromschluss verflossen war, in der Columne t in *Minuten* angegeben. Unter i ist die Stärke des primären Stromes in *Milliampère* zu verstehen. Endlich geben die Zahlen unter p die beobachteten electromotorischen Kräfte der Polarisation in *Volt*.

Ich theile zunächst in den beiden folgenden Tabellen vier Beobachtungsreihen ausführlich mit. Zum besseren Vergleich sind die Versuche mit den beiden Blutlaugensalzen nebeneinander gestellt.

Tabelle 1.

Kupfersulfat.

t	Ferrocyankalium		Ferricyankalium	
	i	p	i	p
0	27,1	—	8,5	—
5	7,1	0,61	4,0	0,96
15	4,3	0,89	3,1	1,09
25	4,0	0,93	2,9	1,20

Tabelle 2.

Kupfernitrat.

t	Ferrocyankalium		Ferricyankalium	
	i	p	i	p
0	14,3	—	18,6	—
5	3,4	0,70	7,1	0,63
15	2,7	0,87	5,7	0,66
30	2,4	0,91	3,7	0,85
40	2,3	0,93	—	—
60	—	—	2.1	0,92

Zu diesen Tabellen mag zunächst bemerkt werden, dass unmittelbar nach dem Stromschluss stets ein grosser Ausschlag beobachtet wurde. Bevor jedoch die Magnetnadel — trotz starker Dämpfung — eine neue Gleichgewichtslage einnahm, war die Stromstärke noch erheblich kleiner geworden. Diese erste, langsam sich verändernde Einstellung ist unter $t = 0$ wiedergegeben. Die Stromstärke nimmt auch dann noch, zuerst schnell, später langsamer ab und erreicht nach einiger Zeit einen Werth, der jedenfalls nur ein ganz kleiner Bruchtheil des Anfangswerthes ist.

Die Polarisation wächst — anfangs schnell, später langsam — und erreicht einen Grenzwerth von nahezu einem Volt (bei der einen Versuchsreihe von etwas mehr als einem Volt). Ein irgendwie charakteristischer Unterschied der vier Reihen tritt nicht hervor.

Hiernach wird es genügen, von sechs weiteren Reihen kurz die Hauptresultate anzugeben.

Tabelle 3.

	t	i	p
Kupferchlorid | Ferrocyankalium	0	50,0	—
	15	14,3	0,93
Kupferchlorid | Ferricyankalium	0	52,9	—
	15	9,0	0,89
Zinksulfat | Ferrocyankalium	0	20,0	—
	15	2,4	0,34
Zinksulfat | Ferricyankalium	0	28,6	—
	15	2,0	0,29
Zinkchlorid | Ferrocyankalium	0	28,6	—
	20	4,4	0,43
Zinkchlorid | Ferricyankalium	0	17,1	—
	45	1,9	0,41

Der Verlauf der hier nur in den Anfangs- und Endbeobachtungen mitgetheilten Reihen ist im Ganzen derselbe, wie bei den Tabellen 1 und 2. Als bemerkenswerth mag zunächst die viel geringere Abnahme der Stromstärke bei Ersetzung des Kupfersulfats oder Nitrats durch das Chlorid hervorgehoben werden. Dagegen schliesst sich das Verhalten der Stromstärke bei den Zinksalzen wieder vollständig den ersten Reihen an, während die Grenzwerthe der Polarisation hier stets sehr viel geringer sind, als bei dem Kupfer.

Da es bei allen bisher mitgetheilten Versuchen ganz ausgeschlossen ist, dass die bedeutende Abschwächung des Stromes von der Gegenkraft der Polarisation allein oder auch nur hauptsächlich herrührt, so kann dieselbe nur durch den schnell anwachsenden Widerstand der Niederschlagsschichten bewirkt werden.

Da ferner durch die Electrolyse nur eine Verstärkung der Anodenmembran stattfindet, so war anzunehmen, dass in dieser der grosse Widerstand zu suchen ist, welcher am Ende der Versuche meist mehr als das Zehnfache des Anfangswiderstandes des ganzen primären Stromkreises betrug. Die Veränderung der Anodenmembran mit der Zeit hängt wesentlich von der Stromdichtigkeit an derselben ab. Durch Verringerung der letzteren musste daher die Stromschwächung verlangsamt werden. Ich habe diese Schlussfolgerung ge-

prüft, indem ich als Träger der Anodenmembranen Thonzellen wählte, welche die kleinen Pergamentpapierschichten an Oberfläche ganz erheblich übertrafen. Zu diesem Zwecke wurden die zuerst längere Zeit mit destillirtem Wasser getränkten Thonzellen in Lösungen von Kupfer- oder Zinksulfat gestellt und mit den Lösungen von Ferrocyankalium oder Ferricyankalium gefüllt, sodass sich innerhalb der Wand die Niederschlagsmembran ausbildete. In diesem Zustande blieben dieselben 24 Stunden. Die Lösungen innen und aussen erwiesen sich auch nachher als ganz klar. In die Sulfate wurden Cylinder der entsprechenden Metalle gebracht, welche bei den späteren Veruchen stets als Anoden dienten. In die Ferrocyansalzlösung tauchte eine unten mit Pergamentpapier versehene Röhre, welche innen die entsprechende Salzlösung und die Kathode enthielt. Die Versuche wurden sonst ganz ebenso angestellt, wie früher beschrieben. Sie zeigten sämmtlich einen gleichen Verlauf, sodass ich hier nur eine Reihe mittheilen will.

Tabelle 4.

Kupfersulfat-Ferrocyankalium.

t	i	p	t	i	p
0	37,1	—	60	14,6	1,23
10	30,7	0,93	100	11,1	1,37
20	25,0	1,04	210	6,9	1,49
40	18,7	1,17			

Erst nach einer Versuchsdauer von $3^1/_2$ Stunden war die Stromstärke hier so tief gesunken, wie bei der entsprechenden Reihe (Tab. 1) in fünf Minuten. Dass die Polarisation hier etwas schneller anwuchs als dort und nach langer Strömung grössere Werthe annahm, ist bei der viel stärkeren Strömung leicht erklärlich. Weitere Reihen mit den Combinationen Kupfersulfat-Ferricyankalium, Zinksulfat-Ferrocyankalium, Zinksulfat Ferricyankalium zeigten dieselbe langsame Abnahme des Stromes und der Werthe der Polarisation, welche sich von den früher gefundenen nicht wesentlich unterschieden. Es geht hieraus auch hervor, dass — abgesehen von dem erörterten Einfluss der Stromdichtigkeit —

die Natur des Niederschlagsträgers keinen merklichen Einfluss ausübt.

Das Resultat der bisherigen Versuche ist also dahin zusammenzufassen, dass infolge des andauernden electrischen Stromes in der Anodenmembran eine Verstärkung des Niederschlages und eine Bildung einer electromotorischen Gegenkraft stattfindet. Letztere hängt wesentlich von dem an der Anode anlangenden Kation (Kupfer oder Zink) ab. Für ersteres ist sie mehr als doppelt so gross, wie für letzteres. Dagegen ist sie nur wenig verschieden, wenn man das Ferrocyankalium durch das Ferricyankalium ersetzt.

Von anderen zu dieser Gruppe gehörenden Combinationen mag noch erwähnt werden: Natriumcarbonat-Kupfersulfat. Hier blieb bei abnehmender Stromstärke die Polarisation stets sehr klein. Grössere Werthe lieferte dagegen die Polarisation einer Schicht von Berliner Blau. Hierzu war Eisenchlorid mit Ferrocyankalium zusammengestellt. In die Eisenchloridlösungen tauchten aber an Stelle von Eisenelectroden (zur Vermeidung der starken Polarisation derselben) engere, unten mit einer Papiermembran verschlossene Röhren von Zinkchlorid mit Zinkelectroden. Die Polarisation war in diesem Falle erheblich grösser als bei directer Berührung des Ferrocyankaliums mit Zinkchlorid, dagegen kleiner als beim Kupferchlorid.

Ich gehe nun zu der zweiten Gruppe über und stelle an die Spitze die Versuche mit löslichen Bleisalzen zwischen den Sulfaten von Kupfer und Zink.

Tabelle 5.

Bleinitrat.

t	Kupfersulfat		Zinksulfat	
	i	p	i	p
0	—	—	51,4	—
5	28,6	2,03	56,6	2,00
10	30,0	2,08	62,9	2,03
15	31,4	2,11	67,1	2,09
20	31,4	2,11	—	—
25	—	—	71,4	2,10
40	—	—	77,1	2,13

Hier ist zunächst das eigenthümliche Verhalten der Stromstärke zu beachten. Soweit sich dies beobachten liess, war im ersten Augenblick der Strom ziemlich stark, sank dann schnell auf einen kleinsten Werth und stieg im weiteren Verlauf langsam wieder an. Die Polarisation ist sehr gross und hat jetzt ihren Sitz an der Kathodenmembran. Letztere war nach Beendigung des Versuches mit einer dicken Schicht von Bleisulfat und Blei überzogen. Ausserdem trat an derselben eine lebhafte Gasentwickelung — jedenfalls von Wasserstoff — auf. Im Laufe des Versuches lösten sich auch Metalltheile von der Membran los und fielen als schwärzliches Pulver auf den Boden des Gefässes. Die Ursache der starken electromotorischen Kraft kann hiernach nicht zweifelhaft sein: sie liegt in der Zwischenschaltung einer schwammigen Bleischicht, welche mit Wasserstoff bedeckt ist.

Die langsame Zunahme der Stromstärke findet vielleicht ihre Erklärung durch das Eindringen des metallischen Bleis in die schlecht leitende Niederschlagsschicht und die dadurch bewirkte Verbesserung der Strombahn.

Die Ersetzung des Bleinitrats durch das Bleiacetat änderte wenig an den Versuchsresultaten. Die erreichte Polarisation war etwas schwächer. Die Sulfate des Bariums und Strontiums sind ebenfalls fast unlöslich; etwas besser löslich ist das Calciumsulfat. Die Untersuchung der Chloride dieser drei Metalle zwischen den Lösungen des Zinksulfats lieferte das folgende Resultat.

Tabelle 6.

Zinksulfat.

t	Chlorcalcium		Chlorstrontium		Chlorbarium	
	i	p	i	p	i	p
0	64,3	—	65,7	—	62,0	—
5	57,7	0,06	9,8	0,12	64,3	0,64
10	40,6	0,07	6,1	0,17	70,0	0,69
20	17,1	0,08	5,4	0,23	71,4	0,73
40	—	—	5,4	0,34	—	—
60	—	—	5,3	0,39	—	—

Während die Polarisation am Calciumsulfat klein bleibt, erreicht dieselbe merkliche Werthe bei dem Strontium und

noch erheblich grössere bei dem Barium. Da diese Metalle das Wasser zersetzen, so ist anzunehmen, dass es sich hier überall um Wasserstoffpolalisation gehandelt hat, wenn auch die Entwickelung von Blasen, wie bei dem Blei, nicht zu erkennen war.

An weiteren Combinationen wurde noch Silbernitrat untersucht und zwar sowohl zwischen Kupferchlorid- als auch zwischen Zinkchloridlösungen. In beiden Fällen war zwar die Polarisation nicht bedeutend und entwickelte sich erst nach einiger Zeit. Sie unterschied sich aber von allen übrigen untersuchten Polarisationen dadurch, dass sie das entgegengesetzte Vorzeichen besass, also im Sinne des polarisirenden Stromes wirkte. Dass dieselbe, wie in allen Fällen der zweiten Gruppe, nur ihren Sitz an der Kathodenmembran hatte, wurde noch besonders festgestellt.

Tabelle 7.

Silbernitrat.

Kupferchlorid			Zinkchlorid		
t	i	p	t	i	p
0	54,3	—	0	54,3	—
10	34,3	−0,13	10	39,3	−0,03
30	21,3	−0,25	35	31,9	−0,10
40	17,9	−0,26	50	27,4	−0,20
			85	19,4	−0,24

6. Bei Durchmusterung der mitgetheilten Versuche ergibt sich das gemeinsame Resultat, dass viele dünne Niederschlagsschichten zwischen den Lösungen derjenigen Salze, aus welchen sie entstehen, infolge des Durchganges eines electrischen Stromes selbst electromotorisch wirksam werden, und dass der Sitz dieser electromotorischen Kraft stets in derjenigen Niederschlagsschicht sich befindet, welche durch den Strom verstärkt wird. Die nächste Ursache dieser Erscheinung kann nicht zweifelhaft sein. Sie liegt in der Ausscheidung von Ionen an den Niederschlagsschichten, also besonders von Zink und Kupfer an den Anodenmembranen, vielleicht auch von Wasserstoff, ferner von der Ausscheidung von Blei und Wasserstoff oder von Wasserstoff allein (bei den Salzen der Erdalkalimetalle), schliesslich von Silber an der Kathodenmembran.

Diese Schichten werden dann noch weiter dadurch electromotorisch wirksam, dass sie sich an der Grenze verschiedener Salze befinden.

Zum Theil sind die ausgeschiedenen Schichten an der Beschaffenheit und Farbe der Membranen nach Durchleitung des Stromes zu erkennen.

Viele der benutzten Membranen wurden nach Beendigung der Versuche zuerst längere Zeit in destillirtes Wasser gelegt, um alle löslichen Salztheile aus ihnen zu entfernen. Hierauf wurden sie getrocknet. In dieser Weise behandelt, erwies sich die Anodenmembran des Ferrocyankupfers erheblich dunkler als die Kathodenmembran, welche die charakteristische, rothbraune Farbe des Niederschlages zeigte. Bei dem Versuche mit Berlinerblau war die Anodenmembran gelbbraun gefärbt, während die Kathodenmembran die reine blaue Farbe zeigte. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass im ersten Falle die dunklere Färbung von oxydirtem Kupfer, im zweiten die gelbbraune Färbung von oxydirtem Eisen herrührt. Von dem eigenthümlichen Aussehen der mit Blei überzogenen Kathodenmembran war schon bei den entsprechenden Versuchen die Rede.

Dass andererseits bei manchen anderen Versuchen, z. B. bei den Niederschlägen der Bariumsulfate etc., äusserlich nichts zu erkennen war, ist nicht zu verwundern.

Die Ausscheidung dieser Ionen ist indess weniger einfach zu erklären.

Am nächsten liegt es, anzunehmen, dass die Niederschläge metallisch leiten. Dann würde der Strom sich theilen zwischen den festen Leitern und den, dieselben durchziehenden, engen Canälen, welche mit sehr verdünnter Salzlösung erfüllt sind. Die Ausscheidung der Ionen wird dann von dem ersten Stromtheil so lange bewirkt, bis die Polarisation einen gewissen Grenzwerth erreicht hat. Andererseits wird man sich nur ungern entschliessen, den Salzen eine andere, als eine electrolytische Leitung zuzuschreiben. Einmal zeigen alle festen Salze bei erhöhter Temperatur zweifellos electrolytische Leitung. Ferner gibt es nach Gross[1]) eine ganze Anzahl

1) Gross, Monatsber. der Berl. Acad. 1877. p. 500.

von trockenen, festen Salzen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur electrolytisch leiten.

Durch eine Leitung, bei der die festen Niederschläge zersetzt werden, lassen sich aber die hier beobachteten Polarisationen nicht erklären, da dieselbe schliesslich nur eine Verstärkung des Niederschlages selbst herbeiführen kann.

Es bleibt noch eine andere Möglichkeit der Erklärung. Sind die festen Niederschläge Isolatoren, so bleiben in den Poren derselben noch leitende Bahnen, welche mit Wasser oder wahrscheinlicher mit den ausserordentlich verdünnten Lösungen der niedergeschlagenen Salze erfüllt sind, da man dieselben doch nicht für absolut unlöslich ansehen wird. Wir hätten es dann mit einer Strombahn zu thun, bei welcher zwei gut leitende Stücke von grossem Querschnitt durch eine dünne Schicht von sehr kleinem Querschnitt und sehr geringer Leitungsfähigkeit getrennt sind. Die von beiden Leitern herangeführten Ionen würden sich dann nur zum Theil durch die engen Canäle verbinden können, während ein anderer Bruchtheil sich zu Massen von endlicher Grösse vereinigt und an den festen Substanzen ablagert. Es wäre dies ein ähnlicher Vorgang, wie die Abscheidung von Ionen an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit, in welche die Funken einer Electrisirmaschine oder eines Inductoriums überspringen.

Ich habe die von mir beobachteten Erscheinungen zu erklären versucht ohne Rücksicht auf die Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Niederschlagsschichten gegen die Membranbildner oder die Ionen derselben. Es entspricht dies dem vielfach festgestellten Versuchsresultat, dass ein charakteristisch verschiedenes Verhalten der durchlässigen und undurchlässigen Niederschläge nicht zu erkennen war. Die Ferrocyankupfermembran ist zweifellos längere Zeit undurchlässig und behält diese Eigenschaft auch schnell wechselnden Strömen gegenüber (G. Tammann). Bei dem andauernden Durchgang eines constanten Stromes kann sie jedenfalls die Vereinigung eines grossen Theiles der herangeführten Ionen zu neuen Niederschlagsschichten nicht verhindern, da die Verstärkung des Niederschlages sich in

durchaus unzweideutiger Weise durch das Anwachsen des Widerstandes zu erkennen gibt.

Vielleicht bewirkt aber der electrische Strom selbst den Uebergang der anfangs undurchlässigen Membran des Ferrocyankupfers in eine durchlässige von Ferricyankupfer, da ja durch den Strom fortdauernd die Ionen $Fe(CN)_6$ an die Membran herangetrieben werden.

Jedenfalls schien es mir nothwendig, für die entstandenen Polarisationen eine andere Erklärung zu geben, als diejenige von W. Ostwald, welche ausschliesslich auf der Undurchlässigkeit der Niederschläge für die Ionen beruht.

Greifswald, den 24. November 1890.

. *Ueber die electromotorischen Kräfte galvanischer Ketten;*

von A. Oberbeck und J. Edler.

us den Mittheitungen des naturwissenschaftlichen Vereins von Neuvormmern und Rügen. 22. Jahrg. 1890 mitgetheilt von den Herren Verf.)

Uebersicht der bisherigen theoretischen Untersuchungen über galvanische Elemente.

Seit der Entdeckung der galvanischen Ketten ist die rörterung der letzten Ursache der an den Polen auftretenn Potentialdifferenzen der Gegenstand eingehendster Unterchungen und lebhaftesten Streites gewesen. Insbesondere ıben zwei Theorieen, die allerdings beide im Laufe der Zeit esentliche Veränderungen erfahren haben, einander gegenber gestanden: die Contacttheorie und die chemische Theorie. ine endgültige Entscheidung für die eine oder andere heorie ist noch nicht erfolgt.

Nur soviel ist jetzt wohl als erwiesen anzusehen, dass ie ganze electromotorische Kraft einer Kette gleich ist der lgebraischen Summe der Potentialdifferenzen an allen Beührungsstellen heterogener Leiter. Hiernach würde es sich ınächst um die Bestimmung der Potentialdifferenzen einelner Leiterpaare handeln. Aber gerade diese ist besoners schwierig. Die von W. Ostwald[1]) angegebene Meıode der Tropfelektroden zur Bestimmung der Potentialfferenz von Quecksilber und Flüssigkeit scheint erst in der on E. Paschen[2]) verbesserten Form für diesen Zweck :auchbar zu sein.

Viel leichter als die Bestimmung der einzelnen Sumanden ist diejenige der Gesammtsumme. Auch bietet dielbe dadurch zunächst ein grösseres Interesse, dass es bis tzt nur für diese in einigen, besonderen Fällen gelungen t, aus anderen Eigenschaften der Bestandtheile der Kette ie electromotorische Kraft derselben zu berechnen.

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **1.** p. 582. 1887.

2) E. Paschen, Wied. Ann. **41.** p. 41. 1890.

Die ausschliessliche Vorbedingung hierfür war bis jetzt die vollständige Umkehrbarkeit der Vorgänge, welche eintreten, wenn der Strom die Kette in dem einen oder anderen Sinne durchläuft. Als vollständig umkehrbar kann man eine Kette definiren, wenn die Gesammtheit aller chemischen Processe bei Stromdurchgang in einem Sinne vollständig rückgängig gemacht wird, durch den Durchgang derselben Electricitätsmenge in dem entgegengesetzten Sinne. Man kann eine Kette auch dann als umkehrbar bezeichnen, wenn infolge des Stromdurchganges in dem einen oder anderen Sinne keine Elemente oder Verbindungen neu auftreten, welche nicht zuvor vorhanden waren. Der electrische Strom darf daher nur eine Vermehrung oder Verminderung oder eine andere räumliche Vertheilung der vorhandenen Bestandtheile der Kette bewirken.

Am einfachsten wird diese Bedingung bei den sog. Concentrationsketten erfüllt. Tauchen zwei Platten desselben Metalls in die Lösungen eines Salzes des betreffenden Metalls, welche an den beiden Polen verschiedene Concentration haben, so zeigen die Metalle eine Potentialdifferenz, und zwar ist die in der concentrirten Lösung befindliche Metallplatte der positive Pol der Concentrationskette. Bei Schliessung dieser Kette tritt durch die Wirkung des Stromes eine Verringerung der Concentrationsunterschiede ein, da gleichzeitig Metall von der Anode zur Kathode, dagegen Salz im umgekehrten Sinne wandert. Dieser Vorgang bei Stromschluss ist aber nicht allein in dem oben definirten Sinne umkehrbar. Derselbe kann auch — wie H. von Helmholtz zuerst auseinander gesetzt hat[1]) — durch einen mechanischen Vorgang rückgängig gemacht werden.

Es kann nämlich der ursprüngliche Zustand der Concentration durch Verdampfung von Wasser an der Kathode und Condensation des Dampfes an der Anode wiederhergestellt werden. Durch Gleichsetzung der electrischen und mechanischen Arbeitsgrössen erhält man dann den folgenden Ausdruck für die electromotorische Kraft der Concentrationskette, unter gewissen, vereinfachenden Annahmen:

1) H. von Helmholtz. Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 840. 1882. — Wied. Ann. 3. p. 201. 1877.

$$E = b \cdot V_0 (1 - n) \lg \frac{q_a}{q_k} .$$ [1])

In demselben bedeutet b die Constante in der Formel
ır die Verminderung des Dampfdrucks über einer Salz-
sung im Vergleich zu dem Dampfdruck über reinem Wasser.
t ersterer p, letzterer bei gleicher Temperatur p_0, so ist
ınähernd:

$$p = p_0 - \frac{b}{q} .$$

ınn q diejenige Wassermenge ist, welche ein electrolytisches
equivalent des Salzes enthält. Ferner sind q_a und q_k die
tsprechenden Wassermengen an der Anode und Kathode,
ıd es ist n die „Ueberführungszahl des Kations".

In etwas anderer Weise hat vor Kurzem W. Nernst[2])
ormeln für die electromotorische Kraft von Concentrations-
ıtten abgeleitet, welche für die Berechnung noch bequemer
nd. Die Folgerungen der Theorie wurden von J. Moser[3])
ıd W. Nernst[4]) geprüft. Als Beispiel mag die electro-
otorische Kraft der Kette:

lber | Silbernitrat $^1/_{10}$ normal | Silbernitrat $^1/_{100}$ normal | Silber

geführt werden, welche bei der Beobachtung 0,055 Volt
.b und nach der Rechnung 0,0572 Volt betragen sollte.
ähnlicher Weise lassen sich auch einige Classen von
üssigkeitsketten berechnen.

Für die bei weitem wichtigste Classe der umkehrbaren
etten, welche nach dem Typus des Daniell'schen Elementes
ıbildet sind, glaubte man schon frühzeitig einen einfachen
usdruck der electromotorischen Kraft gefunden zu haben.
chon im J. 1847 hat H. v. Helmholtz[5]) darauf hingewiesen,
ass möglicherweise die electromotorische Kraft einer solchen
ette der algebraischen Summe derjenigen (mit dem mecha-
ischen Wärmeäquivalent multiplicirten) Wärmetönungen
leich sein könnte, welche den bei Durchgang der Strom-
inheit erfolgenden chemischen Processen entsprechen.

1) l. c. p. 848.
2) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 154 u. 163. 1889.
3) J. Moser, Wied. Ann. 14. p. 62. 1878.
4) W. Nernst, l. c. p. 155.
5) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhandl. 1. p. 50. 1882.

Etwas später hat Sir W. Thomson[1]) die gleiche Beziehung aus dem Grundsatz der Erhaltung der Energie zu beweisen gesucht. Da durch die electromagnetische Stromeinheit in der Secunde 0,01118 g Silber abgeschieden werden, so werden durch denselben Strom 0,01118/(2.108) electrolytische Aequivalente irgend einer anderen Verbindung zerlegt.

Diese Zahl ist mit der Differenz der Wärmetönungen der betreffenden Verbindungen zu multipliciren und ferner durch Multiplication mit dem mechanischen Wärmeäquivalent: $4{,}2 \cdot 10^7$ in Arbeitseinheiten umzusetzen.

Um endlich die electromotorische Kraft in Volts zu erhalten, ist noch mit 10^8 zu dividiren.

Hiernach ist die electromotorische Kraft E in Volts:

$$E = \frac{0{,}01118}{108 \cdot 2} \frac{4{,}2 \cdot 10^7}{10^8} (A - K),$$

$$E = 0{,}0_4 2174 (A - K) = \frac{A - K}{46000},$$

wenn A die Wärmetönung des an der Anode, K diejenige des an der Kathode sich abspielenden chemischen Vorganges ist.

Benutzt man die J. J. Thomson'schen Zahlen für die Wärmetönungen:

$$\text{Zn, O, } SO_3\text{Aq.} = 106\,090,$$
$$\text{Qu, O, } SO_3\text{Aq.} = 55\,960,$$

entsprechend dem Daniell'schen Element, so würde für dasselbe:

$$E = \frac{50130}{46000} = 1{,}089 \text{ Volt}$$

sein. Diese zufällig sehr günstige Uebereinstimmung mit dem wahren Werth der electromotorischen Kraft hat bewirkt, dass man längere Zeit hindurch der oben angegebenen Formel allgemeine Gültigkeit zuschrieb.

Durch die eingehenden Untersuchungen von F. Braun[2]) und Alder Wright und C. Thompson[3]) wurde aber fest-

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) **2.** p. 429 u. 551. 1851.

2) F. Braun, Wied. Ann. **5.** p. 182. 1878; **16.** p. 561. 1882; **17.** p. 593. 1882.

3) Alder Wright u. C. Thompson, Phil. Mag. (5) **19.** p. 27, 102, 197. 1885.

gestellt, dass dieselbe sich durchaus nicht in allen Fällen als richtig bewährt. Es ergaben sich dabei die folgenden Resultate:

1) Es gibt Ketten, bei denen die oben auseinandergesetzte Berechnung der electromotorischen Kraft nahezu zutrifft. Dieselben bestehen aus Combinationen von Zink, Cadmium oder Kupfer in den Lösungen ihrer Sulfate oder Acetate.

2) Bei anderen Ketten ist die beobachtete electromotorische Kraft kleiner, als die berechnete (hauptsächlich wenn der positive Pol derselben Silber oder Blei ist).

3) Es gibt Ketten, bei denen die beobachtete electromotorische Kraft die berechnete übertrifft. Dies findet besonders statt, wenn der positive Pol Eisen oder Quecksilber ist, oder wenn Blei den negativen Pol bildet.

Ja es gibt sogar Ketten, bei denen die electromotorische Kraft das entgegengesetzte Vorzeichen hat[1]), wie die berechnete und andere, bei denen das Vorzeichen mit der Temperatur sich ändert, bei welcher die Beobachtung stattfindet.

Für den ersten dieser beiden Fälle mag die Kette: Aluminium und Zink in den Lösungen ihrer Sulfate als Beispiel angeführt werden.[2]) Dieselbe sollte nach der Berechnung die electromotorische Kraft 0,982 Volt mit Zink als positivem Pol besitzen. Die Beobachtung gibt dagegen Aluminium als positiven Pol und die electromotorische Kraft 0,537 Volt.

Ein merkwürdiges Element, bei welchem mit der Temperatur eine Veränderung des Vorzeichens der electromotorischen Kraft stattfindet, hat F. Streintz[3]) untersucht. Es besteht dasselbe aus Silber in Silbersulfatlösung und Quecksilber in Berührung mit Quecksilbersulfat. Bei niedriger Temperatur ist Silber, bei höherer Quecksilber der positive Pol. Die Temperatur des Zeichenwechsels ist verschieden bei den einzelnen Elementen, liegt aber zwischen 10° und 30°.

Da die oben besprochene Berechnung der electromotori-

1) Eine Zusammenstellung dieser Ketten bei Alder Wright und C. Thompson, l. c. p. 211.

2) A. P. Lauric, Phil. Mag. (5) 22. p. 213. 1886.

3) F. Streintz, Wien. Ber. 98. Abth. IIa. 1889. Wied. Ann. 38. p. 514.

schen Kraft auf den Satz der Erhaltung der Energie zurückgeht, indem sie auf der Erwägung beruht, dass die Arbeit der electrischen Kräfte bei dem Stromdurchgang durch das Element der Arbeit der chemischen Kräfte gleich sein muss, so ist die Frage von grossem Interesse, worin der Mangel an Uebereinstimmung zu suchen ist.[1])

Derselbe kann zunächst darin seinen Grund haben, dass die zur Berechnung herangezogenen chemischen Processe überhaupt gar nicht in der angenommenen Weise verlaufen. Dies ist z. B. bei der oben erwähnten Aluminium-Zinkkette sicher der Fall. Bei derselben ist wahrscheinlich auch gar nicht das Aluminium als solches in Berührung mit der Sulfatlösung. Vielmehr ist anzunehmen, dass dasselbe durch eine dünne Schicht eines Suboxyds von der Flüssigkeit getrennt ist.

Dann aber treten nachweislich in allen bis jetzt bekannten Fällen des Ueberganges von Electricität von einem Metall zu einer Flüssigkeit und umgekehrt directe, locale Wärmeentwickelungen (gewöhnlich Production von Wärme an der Anode und Verbrauch an der Kathode) auf. Letztere müssen selbstverständlich bei dem Ansatz der Energiegleichung mit berücksichtigt werden.

Bezeichnet man — wie oben — die Wärmetönung des chemischen Processes für die Stromeinheit und Zeiteinheit an der Anode mit A, an der Kathode mit K, mit c den oben berechneten Factor, die wirklich bei Stromdurchgang auftretende Wärmeerzeugung an der Anode mit a, den durch Abkühlung zu erkennenden Wärmeverbrauch an der Kathode mit k, beide Wärmemengen nach mechanischem Maass gemessen, so ist jetzt an Stelle der Gleichung:

$$E = c\{A - K\}$$

zu setzen:

$$E = c(A - K) - (a - k).$$

Man kann für die letzte Gleichung auch schreiben:

$$E = c\left\{A\left(1 - \frac{a}{cK}\right) - K\left(1 - \frac{k}{cK}\right)\right\}$$

oder:

$$E = c\{Ax - Ky\},$$

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricität 2. p. 865. E. F. Herroun, Phil. Mag. (5) 27. p. 209. 1889.

wenn: $$x = 1 - \frac{a}{cA}, \qquad y = 1 - \frac{k}{cK}$$

gesetzt wird. Der Ausdruck für die electromotorische Kraft ist dadurch auf eine Form gebracht, welche derselben bereits von F. Braun[1]) gegeben wurde.

Die Factoren x und y bezeichnet derselbe als electromotorische Nutzeffecte.

Andererseits hat H. von Helmholtz[2]) nachgewiesen, dass die local entwickelten Wärmemengen a und k der absoluten Temperatur ϑ proportional sind, sodass:

$$a = \alpha . \vartheta, \qquad k = \varkappa . \vartheta$$

zu setzen ist. Denn in diesem Falle ist, vorausgesetzt, dass A und K oder wenigstens die Differenz $A - K$ von ϑ unabhängig ist, die Bedingung zu erfüllen, dass:

$$\vartheta \frac{dE}{d\vartheta} = -(a - k).$$

Hiernach wäre der Ausdruck für die electromotorische Kraft:

$$E = c(A - K) - (\alpha - \varkappa)\vartheta.$$

Ist die eben gemachte Annahme nicht allgemein gestattet, sind A und K ebenfalls Functionen der Temperatur, so hätte man die Differentialgleichung:

$$E - \vartheta \frac{dE}{d\vartheta} = c(A - K)$$

zu lösen, deren rechte Seite eine Function von ϑ ist. Das Integral dieser Gleichung kann man in der folgenden Form schreiben:

$$E = \left\{ c(A - K) - (\alpha - \varkappa)\vartheta - c\,\vartheta \int \frac{d(A - K)}{d\vartheta} \frac{d\vartheta}{\vartheta} \right\}.$$

In den meisten Fällen ist die Veränderung der Verbindungswärmen A und K in gleicher Weise von der Temperatur abhängig, sodass das letzte Glied keinen erheblichen Einfluss haben kann.[3])

Schliesslich mag hier noch auf eine Formel für die electromotorische Kraft hingewiesen werden, welche J. J. Thom-

1) F. Braun, Wied. Ann. **16.** p. 561. 1882; **17.** p. 593. 1882.
2) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abh. **2.** p. 962.
3) Vgl. hierüber G. Lippmann, Compt. rend. **99.** p. 895. 1885.

son[1]) entwickelt hat. In der hier angenommenen Schreibweise würde die dort aufgestellte Differentialgleichung lauten:

$$\vartheta^2 \frac{d^2E}{d\vartheta^2} - \vartheta \frac{dE}{d\vartheta} + E = c(A - K).$$

Hiernach wäre die Berechnung der electromotorischen Kraft streng umkehrbarer Ketten zurückgeführt auf die Kenntniss der Wärmetönungen der chemischen Processe und auf diejenige der localen Wärmeentwickelungen bei Uebergang der Electricität von Metall in die Salzlösung des Metalles.

Für letztere liegen directe Beobachtungen vor von Bouty[2]), H. Jahn[3]) und W. Gill[4]), die zum Theil noch zu verschiedenen Resultaten geführt haben. Selbstverständlich können nur diejenigen Wärmeentwickelungen hier in Betracht kommen, welche bei einem Zustande der Salzlösung erfolgen, bei dem der Vorgang noch ein vollständig umkehrbarer ist. Diese Bedingung hört im allgemeinen auf erfüllt zu werden, wenn ein starker Strom lange Zeit durch die Lösung geht oder wenn letztere sehr verdünnt ist. W. Gill hat übrigens noch das beachtenswerthe Resultat gefunden, dass die genannten Uebergangswärmen von der Concentration abhängen und bei grösserer Verdünnung (bei den Lösungen der Sulfate von Zink, Cadmium und Kupfer) kleiner werden. Hiernach müssten dieselben auch einen Einfluss auf die Berechnung der Concentrationsketten ausüben, bei denen derselbe bisher nicht berücksichtigt wurde.

2. Plan und Anordnung der Untersuchung.

Aus dieser kurzen Uebersicht kann man entnehmen, dass die Anzahl derjenigen galvanischen Ketten, deren electromotorische Kraft aus anderen Eigenschaften ihrer Componenten bis jetzt wirklich berechnet werden kann, noch eine kleine ist. Gerade die wichtigste und einfachste Beziehung, diejenige zu den Wärmetönungen, ist keineswegs

1) J. J. Thomson. Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie. Autorisirte Uebersetzung. Leipzig 1890. p. 312.

2) Bouty, Compt. rend. **89.** p. 146. 1879 u. **90.** p. 987. 1880.

3) H. Jahn, Wied. Ann. **34.** p. 755. 1888.

4) W. Gill, Inauguraldiss. Greifswald 1889 und Wied. Ann. **40.** p. 115. 1890.

h die Erfahrung allgemein bestätigt worden. Bestände lbe durchweg, so könnte man sie als Grundlage einer ɜrnen chemischen Theorie der galvanischen Kette be- .nen. Andererseits lässt sich eine gewisse, allgemeine .ogie zwischen den Potentialdifferenzen eines Metalles n eine Salzlösung einerseits und der Wärmetönung bei ıng dieses Salzes nicht verkennen. So ist z. B. die enfolge der Metalle nach ihren Wärmetönungen bei ıng der hauptsächlichsten Salze im Ganzen dieselbe, wie ɜn sogenannten electrischen Spannungsreihen der Metalle. Es schien uns daher von Interesse, eine Reihe hierhin render, noch keineswegs erschöpfend behandelter Fragen r zu untersuchen. Dabei glaubten wir nicht mehr bei umkehrbaren Ketten stehen bleiben zu sollen. Es schien im Gegentheil von Wichtigkeit, festzustellen, ob und in her Weise ähnlich zusammengesetzte, constante und in- tante Ketten sich in ihrer electromotorischen Kraft rscheiden.

Lässt man z. B. in der Clark'schen Kette:

Zink | Zinksulfat | Quecksilbersulfat | Quecksilber

Quecksilbersulfat fort, so wird die Kette sehr inconstant. geringste Strom, welcher Zink in das Quecksilber treibt, gt, um die electromotorische Kraft der Kette fast auf herunterzudrücken. Wie unterscheidet sich nun die mit ıicht untersuchte Kette von der Clark'schen? Wie wird ferner die electromotorische Kräft ändern, wenn man dieser Kette das Zinksulfat durch die Sulfate anderer ılle ersetzt, ferner wenn man die gleichen Untersuchun- für die Chloride, Bromide und Jodide anstellt?

Wir haben uns hierbei zunächst auf eine kleine Anzahl Metallen beschränkt, und um dieselben in Oberflächen- ınden zu benutzen, welche möglichst unverändert erhalten len können, haben wir dieselben als schwache Amalgame ıwandt. Es ist bekannt — und noch vor Kurzem durch eingehende Untersuchung von S. Lindeck[1]) bestätigt len —, dass sich die Amalgame der meisten Metalle auch ziemlich geringem Procentgehalt electromotorisch fast ıu ebenso verhalten wie die Metalle selbst. Diese Amal-

1) S. Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

game sind bei einem Gehalt an Metall von 1 bis 2 Proc. noch vollkommen flüssig. Sie wurden in U-förmige Glasröhren gefüllt. In den längeren Schenkel konnte ein Platindraht getaucht werden. Doch konnte die Oeffnung desselben auch mit einem kleinen Compressionsapparat verbunden werden, durch welchen die Höhe des Amalgams in dem kürzeren Schenkel regulirt wurde. Letzterer tauchte in die zu untersuchende Flüssigkeit. Durch Heben und Senken der Quecksilbersäule wurde die Flüssigkeit in das obere Ende der Röhren eingeführt und in Berührung mit der Quecksilberoberfläche gebracht. Der Vortheil dieser Anordnung im Vergleich zu festen Metallelectroden besteht vor Allem darin, dass man durch Ausstossung eines oder einiger Tropfen von Amalgam stets leicht eine ganz neue und absolut reine Oberfläche hervorbringen kann.

Wir haben in dieser Weise die Amalgame von Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wismuth stets im Vergleich zu reinem Quecksilber untersucht.

Zur Untersuchung der electromotorischen Kraft unserer Elemente:

Quecksilber | Flüssigkeit | Amalgam

wurde die Compensationsmethode mit Anwendung eines Spiegelgalvanometers benutzt. Die beiden Rollenpaare desselben hatten über 10000 S.-E. Widerstand. Als compensirende Kette dienten drei Daniell'sche Elemente, neben welche ein Widerstand von 3000 S.-E. eingeschaltet war. Der zu verändernde Zweigwiderstand bestand aus einem Widerstandskasten von Hartmann und Braun.

Zur Controlle der Daniells diente ein Clarkelement, welches stets abwechselnd mit den zu untersuchenden Elementen durch die 3 Daniell compensirt wurde. Anfänglich benutzten wir ein selbstverfertigtes Element, welches häufig mit einem Normaldaniell verglichen wurde. Dasselbe war zwar recht constant, hatte aber eine etwas grosse electromotorische Kraft von 1,465 Volt. Später wurde dasselbe durch ein von R. Fuess bezogenes und von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geprüftes Clarkelement ersetzt.

Ebenso wurde anfänglich käufliches, sogenanntes chemisch-

Quecksilber benutzt, und es wurden die Amalgame durch Einführung käuflicher chemisch reiner Metalle Quecksilber hergestellt. Nachdem wir indess in den eines Weinhold'schen Quecksilberdestillationsappa- gelangt waren, wurde das Quecksilber zweimal destillirt. : wurden die Amalgame durch electrolytische Abschei- der Metalle auf einer Quecksilberkathode hergestellt, wir annehmen dürfen, bei diesen letzten Reihen wirk- it chemisch reinen Materialien gearbeitet zu haben. ei dem Wismuth gelang uns die electrolytische Bildung malgams nicht. Hier wurde daher reines Wismuth in einen Quecksilber aufgelöst.

3. Ergebnisse der Versuche.

nsere ersten Versuche behandelten die electromotori- Kräfte der oben angeführten Amalgame gegen Queck- in einer grösseren Anzahl von Lösungen von Sulfaten loriden, welche zum Theil auch in verschiedenen Con- tionen benutzt wurden. Um unser Forschungsgebiet maassen zu beschränken, haben wir vorläufig die stark nten Lösungen ausgeschlossen, bei welchen eigenthüm- Veränderungen der electromotorischen Kräfte mit der tration vorzukommen scheinen.[1])

ir stellen die Ergebnisse zunächst für Zink und Cad- gegen Quecksilber in den beiden folgenden Tabellen nen. Die neben den Salzen stehenden Zahlen bedeuten ecifischen Gewichte der Lösungen.

Tabelle 1.

Lösungen		Zink	Cadmium
$MgSO_4$	1,204	1,270	0,845
K_2SO_4	1,027	1,308	0,890
K_2SO_4	1,071	1,319	0,902
Na_2SO_4	1,039	1,307	0,872
Na_2SO_4	1,108	1,310	0,878
$(NH_4)_2SO_4$	1,091	1,278	0,849
$(NH_4)_2SO_4$	1,181	1,290	0,867
$ZnSO_4$	1,195	1,237	0,880
$ZnSO_4$	1,403	1,187	0,863
$CdSO_4$	1,139	—	0,810
$CdSO_4$	1,159	—	0,809
$MnSO_4$	1,132	1,257	0,842

[1]) Vgl. G. Gore, Phil. Mag. (5) 29. p. 401. 1890.

Tabelle 2.

Lösungen		Zink	Cadmium
KCl	1,153	1,132	0,775
NaCl	1,190	1,108	0,767
NH_4Cl	1,064	1,116	0,764
$ZnCl_2$	1,054	1,062	0,758
$CdCl_2$	1,213	—	0,680

Da ein Clarkelement die electromotorische Kraft 1,43 [illegible], ein Calomelelement diejenige 1,074 besitzt, so sieht man, da[illegible] durch Uebergang von der constanten zur inconstanten For[illegible] in dem einen Falle die electromotorische Kraft etwas kleine[illegible], im anderen etwas grösser geworden ist.

Der Anblick der beiden Tabellen lässt ohne weiter[illegible] erkennen, dass das Metall der Salzlösung keinen erhebliche[illegible] Einfluss auf die electromotorische Kraft ausübt. Nur in de[illegible] Falle sind die Werthe derselben kleiner, wenn das betreffend[illegible] Metall dasselbe ist, wie dasjenige der einen Electrode (Zin[illegible] oder Cadmium). Dagegen sind die electromotorischen Kräft[illegible] der beiden Combinationen erheblich geringer, wenn man vo[illegible] den Sulfaten zu den Chloriden übergeht. Die Werthe de[illegible] selben sind ferner, wie uns der Vergleich mit anderen Reihe[illegible] gezeigt hat, innerhalb gewisser — aber ziemlich enger — Grenzen variabel. Eine der Hauptursachen dieser Erschei[illegible] nung hat vor Kurzem E. Warburg[1]) eingehend untersucht[illegible]: die Einwirkung der in der Lösung enthaltenen Luft, ins[illegible] besondere des Sauerstoffs auf die Electroden. Bestehen beid[illegible] Electroden aus demselben Metall, ist aber die Flüssigkei[illegible] um die eine Electrode luftfrei, um die andere lufthaltig, s[illegible] ist die „Vacuumelectrode“ anodisch gegen die „Luftelectrode“ [illegible] oder es ist letztere der positive Pol des auf diese Weis[illegible] gebildeten Elementes.

Der Luftzutritt zu unseren stets zuvor ausgekochten [illegible] Flüssigkeiten war nicht ausgeschlossen. Jedoch war unsere [illegible] ganze Anordnung derart, dass jedenfalls keine schnellen [illegible] Aenderungen des Luftgehaltes in der Nähe der Electroden [illegible] stattfinden konnte. Aus diesem Grunde zeigten auch unsere [illegible]

1) E. Warburg, Wied. Ann. 38. p. 322. 1889.

Messungen in einem Zeitraume von etwa einer halben Stunde in den bei weiten meisten Fällen ganz constante Werthe.

Mit Berücksichtigung dieser Umstände schlossen wir schon aus unseren ersten Versuchen, dass die electromotorischen Kräfte ausser von den beiden Metallen hauptsächlich von dem electronegativen Bestandtheil des gelösten Salzes abhängig seien. Es handelte sich also darum, diese Abhängigkeit für eine Reihe der wichtigsten Fälle festzustellen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate dieser mit reinen Materialien angestellten Versuche.

Tabelle 3. Chloride.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
NaCl 1,082	1,121	0,756	0,587	0,563	0,257
KCl 1,098	1,126	0,752	0,609	0,562	0,329
$ZnCl_2$ 1,104	1,025	0,757	0,647	0,527	0,258
$CdCl_2$ 1,075	—	0,698	0,597	0,565	0,231

Tabelle 4. Bromide.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
NaBr 1,105	0,982	0,630	0,542	0,448	0,215
KBr 1,090	1,010	0,641	0,567	0,462	0,228
$ZnBr_2$ 1,115	0,881	0,624	0,500	0,404	0,148
$CdBr_2$ 1,075	—	0,561	0,472	0,451	0,173

Tabelle 5. Jodide.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
NaJ 1,063	0,830	0,463	0,453	0,248	0,041
KJ 1,031	0,831	0,457	0,434	0,272	0,050
ZnJ_2 1,112	0,675	0,476	0,345	0,236	0,033
CdJ_2 1,059	—	0,418	0,326	0,313	0,053

Tabelle 6. Sulfate.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei
Na_2SO_4 1,116	1,361	0,935	0,873	0,801
K_2SO_4 1,070	1,394	0,961	0,877	0,795
$ZnSO_4$ 1,150	1,274	0,963	0,847	0,778
$CdSO_4$ 1,127	—	0,923	0,837	0,883

Tabelle 7. Nitrate.

Lösungen	Zink	Cadm.	Zinn	Blei	Wismuth
$NaNO_3$ 1,070 (neutral)	1,328	0,887	0,821	0,736	0,462
$NaNO_3$ 1,095 (neutral)	1,331	0,880	0,762	0,745	0,473
$NaNO_3$ mit Säure	1,484	1,089	0,906	0,918	0,476
$Zn(NO_3)_2$ (sauer r.)	1,295	0,919	0,761	0,740	0,468
$Zn(NO_3)_2$ mit Säure	1,439	1,092	0,905	0,910	0,476
$Cd(NO_3)_2$ (sauer r.)	—	1,042	0,940	0,929	0,508

Tabelle 8. Säuren.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
H_2SO_4 1,017	1,521	1,124	0,958	0,949	0,483
HNO_3 1,0095	1,509	1,111	0,942	0,907	0,493
ClH 1,0035	1,152	0,779	0,788	0,553	0,163

Tabelle 9. Carbonate und Alkalien.

Lösungen	Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismut
Na_2CO_3	1,316	0,844	0,989	0,738	0,456
K_2CO_3	1,316	0,849	0,987	0,722	0,454
NaHO	1,378	0,804	1,063	0,975	0,516
KHO	1,375	0,812	1,079	0,984	0,484
NH_4O	1,301	0,792	0,904	0,550	0,286

Aus den vorstehenden Tabellen ziehen wir die folgende Schlüsse:

1. *Die electromotorischen Kräfte der von uns untersuchten Ketten hängen hauptsächlich ab:*

a) von dem Metall der beiden Electroden,

b) von dem electronegativen Bestandtheil der Salzlösung.

Die Reihenfolge der Metalle in den Salzlösungen ist überall dieselbe, wenn auch die einzelnen Metalle zum Theil etwas weiter, zum Theil etwas näher rücken.

Ein gleiches gilt auch für die freien Säuren. Dagegen konnten auch wir die schon bekannte bemerkenswerthe Veränderung der Spannungsreihe[1]) für die Alkalien constatiren; bei welchen Zinn und Blei eine auffallend hohe Stellung (besonders im Vergleich zu Cadmium) einnehmen.

Am grössten und nahezu gleich sind die electromotorischen Kräfte für Schwefelsäure und Salpetersäure. Für die

1) G. Wiedemann, Die Lehre von der Electricität. 1. p. 652. 1882.

Salzsäure sind dieselben viel kleiner und nur wenig grösser als für die neutralen Chloride.

Für die Salzlösungen folgen die electromotorischen Kräfte der Grösse nach in der Reihe:

Sulfate, Nitrate, Carbonate, Chloride, Bromide, Jodide.

Die drei ersteren sind wenig voneinander verschieden. Die electromotorischen Kräfte der Nitrate gaben zum Theil leicht veränderliche Werthe. Die geringste Spur von freier Säure liess die electromotorische Kraft erheblich ansteigen.

2) *Von dem Metall der Salzlösung sind die electromotorischen Kräfte nur dann abhängig, wenn dasselbe mit dem Metall der einen Electrode übereinstimmt. In diesem Fall ist die electromotorische Kraft kleiner.*

Diese Thatsache wurde für Zink und Cadmium constatirt bei den Sulfaten, Chloriden, Bromiden, Jodiden. Bei den Nitraten war dieselbe zum Theil durch den Einfluss der sauren Reaction der Salzlösungen verdeckt. Die electromotorischen Kräfte erwiesen sich gegen Spuren freier Salpetersäure ausserordentlich empfindlich. Die von uns benutzten Salze von Zink und Cadmium reagirten sämmtlich schwach sauer. Diesem Einfluss schreiben wir es auch zu, dass auch Zinn, Blei und Wismuth in einzelnen Fällen abweichende Werthe von den electromotorischen Kräften in den Lösungen der neutralen Alkalisalze zeigten. Ueberhaupt ist das Wismuth ein Metall, bei welchem die Bestimmungen der electromotorischen Kraft oft erhebliche Schwankungen zeigten, und besonders auch auf Erschütterungen reagirten. Aus diesem Grunde sind für Schwefelsäure die Werthe für Wismuth fortgelassen.

Eine Erklärung dieser Ergebnisse scheint uns in der von E. Warburg[1]) herrührenden Auffassung der inconstanten Elemente zu liegen. Die Grundlage derselben bildet die Annahme, dass an der Grenze Metall-Salzlösung eine geringe Menge des Metalls in Lösung übergeht. Da es sich hierbei nur um eine Grenzschicht von molecularer Dicke handelt, so genügen hierzu Metallmengen, welche mit den gewöhnlichen

1) E. Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 327 u. 338. 1889. — Vgl auch W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **4.** p. 147. 1889.

chemischen Hülfsmittel nicht mehr nachweisbar sind. Auch ist die neuere Auffassung in der Chemie, nach welcher der grössere Theil der Molecüle eines gelösten Salzes in seine Theilmolecüle zerfallen ist, dieser Annahme günstig. Nach derselben ist es wohl denkbar, dass z. B. an der Grenze einer Chlornatriumlösung gegen Zink vorübergehend sich Chlorzinkmolecüle bilden und zersetzt werden, jedoch in der Weise, dass fortdauernd eine gewisse Anzahl derselben vorhanden ist. Hiernach würde die electromotorische Kraft einer Kette, bestehend aus den Metallen M_1 und M_3 in der Lösung eines Salzes M_2S, anstatt aus den Potentialdifferenzen:

$$M_1 \mid M_2S + M_2S \mid M_3,$$

aus der Combination:

$$M_1 \mid M_1S + M_1S \mid M_2S + M_2S \mid M_3S + M_3S \mid M_3$$

bestehen.

Diese Anordnung als wirklich vorhanden vorausgesetzt, würde sich das Element in ein umkehrbares verwandelt haben.[1]) Selbstverständlich wird es sich als solches nicht einem electrischen Strom von endlicher Grösse gegenüber verhalten. Alle theoretischen Betrachtungen über die electromotorischen Kräfte setzen aber auch nur die Umkehrbarkeit für beliebig kleine Electricitätsmengen voraus.

Es schien daher auch nicht unangemessen, die Wärmetönung des chemischen Processes zum Vergleich heranzuziehen. Man ersieht zunächst, dass dabei die Verbindungswärme des Metallsalzes herausfällt und im wesentlichen die Wärmetönungen der Endglieder übrig bleiben. Es steht damit in bester Uebereinstimmung das Resultat, dass die electromotorischen Kräfte von dem Metall der Salzlösung nahezu unabhängig sind.

Wir lassen hier noch einige thermochemische Daten für die Bildungswärmen einer Reihe wässeriger Salzlösungen nach J. Thomsen[2]) folgen.

1) E. Warburg, l. c. p. 338.

2) J. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 3. p. 505, 506, 508, 509, 516, 518. Leipzig 1883.

Tabelle 10.

	Sulfate	Nitrate	Chloride	Bromide	Jodide
k . . .	106 090	102 510	112 840	90960	60540
ımium . .	89 880	86 000	96 250	75640	47870
i . . .	73 800	68 070	75 970	54410	—
ecksilber .	—	37 070	59 860	—	—

Vergleicht man die entsprechenden Differenzen dieser ärmetönungen mit den beobachteten electromotorischen äften, so ist eine gewisse Analogie nicht zu verkennen. e Werthe nehmen meist ab, wenn man von den Chloriden den Bromiden, von diesen zu den Jodiden übergeht, ebenso e die electromotorischen Kräfte. Bei Vergleich der Niıte und Chloride sind die Differenzen für erstere überegend, weil die Reihe steiler abfällt, als bei den Chloriden.

Die folgende Tabelle 11 enthält eine Zusammenstellung r Einzelresultate, wie sie sich nach der oben gemachten ınahme ergeben. Hierbei sei noch bemerkt, dass zu den erthen der beobachteten electromotorischen Kräfte dieıigen herangezogen wurden, welche den neutralen K- und a-Lösungen entsprachen.

Tabelle 11.

Electroden	Lösung	berechn.	beob.	Differenz beob.—ber.
Zn—Cd	Sulfat	0,352	0,429	+0,077
„	Nitrat	0,358	0,446	+0,088
„	Chlorid	0,361	0,369	+0,008
„	Bromid	0,333	0,361	+0,028
„	Jodid	0,275	0,370	+0,095
Zn—Hg	Nitrat	1,422	1,329	−0,093
„	Chlorid	1,151	1,123	−0,028
Cd—Hg	Nitrat	1,064	0,883	−0,181
„	Chlorid	0,790	0,747	−0,043
Zn—Pb	Sulfat	0,702	0,579	−0,123
„	Nitrat	0,748	0,589	−0,159
„	Chlorid	0,802	0,561	−0,241
„	Bromid	0,794	0,541	−0,253
Cd—Pb	Sulfat	0,350	0,150	−0,200
„	Nitrat	0,390	0,143	−0,247
„	Chlorid	0,441	0,192	−0,249
„	Bromid	0,461	0,180	−0,281
Pb—Hg	Nitrat	0,674	0,740	+0,066
„	Chlorid	0,349	0,562	+0,213

Die Unterschiede der beobachteten und berechneten electromotorischen Kräfte sind von derselben Grössenordnung wie bei den constanten Ketten. Ist Blei oder Quecksilber der positive Pol, so sind die beobachteten Werthe zu klein, ist dagegen Blei der negative Pol, so sind dieselben zu gross. Die Mitberücksichtigung der localen Wärmeentwickelung an den Electroden scheint hier erst recht unerlässlich. Dieselbe kann wahrscheinlich als Maass der Arbeit für die Veränderung der angenommenen Grenzschichten angesehen werden.

Die bemerkenswerthe Erscheinung, dass Zink und Cadmium in ihren eigenen Salzen etwas geringere electromotorische Kräfte liefern, als in den Salzen der Alkalien, hat man wohl dadurch zu erklären, dass die Grenzschicht in der fremden Salzlösung stark verdünnt, diejenige in der eigenen Lösung der Natur der Sache nach concentrirt ist. Das in der concentrirten Lösung stehende Metall steht aber tiefer in der Spannungsreihe, als dasjenige in der verdünnten, die electromotorische Kraft des ersteren gegen Quecksilber ist also kleiner.

Es scheint hiernach, dass für die Theorie der galvanischen Ketten die wesentlichsten Grundlagen gefunden sind.

1) Die electromotorische Kraft ist zu berechnen aus den Wärmetönungen der chemischen Processe, aber mit Berücksichtigung der an den Electroden sich abspielenden localen Wärmevorgänge.

2) Die inconstanten Ketten sind auf die constanten Ketten durch die Annahme molecularer Schichten von Lösungen der Electrodenmetalle zurückzuführen. Letztere sind als verdünnte Lösungen aufzufassen. Ihre Concentration hängt von mancherlei Umständen ab, welche noch durch weitere Versuche festgestellt werden müssen.

Greifswald, den 15. August 1890.

III. *Ueber die Bestimmung des Ohm; von Gustav Wiedemann.*

(Hierzu Taf. II.)

Die folgende Abhandlung ist eine Bearbeitung einer ısführlichen Beschreibung meiner bereits vor einigen Jahren ısgeführten Bestimmung des Ohm.[1]) Dieselbe hat, vermuth:h infolge der geringeren Verbreitung der Academieschrifn, in denen sie niedergelegt ist, eine verhältnissmässig nur ıringe Beachtung gefunden. Da doch wohl die schon ter angeregte Frage nach einer anderen Normirung des hm — über deren Zweckmässigkeit man übrigens verschieıner Ansicht sein kann — von neuem gestellt werden ırfte, so erlaube ich mir infolge wiederholter Aufforderngen, das Wesentlichste meiner Untersuchungen auch in n Annalen mitzutheilen, um so mehr, als auch die meisten ırigen deutschen Ohmbestimmungen in denselben erschien sind. Bei dieser Gelegenheit habe ich die betreffenden ɔchnungen, zum Theil selbst, einer erneuten Controle ıterworfen, wobei sich einige, wenn auch nur in den Zehnısenteln liegende Abweichungen von den früheren Resulten ergeben haben.

Diese Untersuchungen waren nach einer von W. Weber seiner Abhandlung „zur Galvanometrie“ angegebenen ethode in den Jahren 1879 und 1880 von ihm im Verein it Fr. Zöllner[2]) begonnen. Die zu den Versuchen erforerlichen Statife mit grossen Drahtrollen und den zugehöriın Windungsapparaten waren in ganz vorzüglicher Weise on Hrn. Repsold in Hamburg angefertigt. Auch waren inige Vorversuche angestellt worden, welche indess durch len Tod von Fr. Zöllner unterbrochen wurden.

Es erschien mir als eine Pflicht der Pietät gegen len ehrwürdigen Begründer der absoluten electromagneti-

1) G. Wiedemann, Ueber die Bestimmung des Ohm, Abhandl. ler k. Acad. der Wissensch. zu Berlin. Phys. Cl. 1884. Abh. III.

2) Fr. Zöllner, Berichte der math.-phys. Cl. der k. sächs. Ges. der Wissensch. 1880. Heft 2.

schen Maasseinheiten, seine Untersuchungen möglichst zu einem definitiven Abschluss zu bringen.

Für genauere Bestimmungen mussten indess die Drahtrollen neu gewickelt und alle übrigen Einrichtungen neu entworfen und construirt werden. Auch befanden sich die Apparate bei den Vorversuchen von Weber und Zöllner in einem durchaus ungenügenden Local, welches keine feste Aufstellung gestattete, von allen Seiten dem Wind und den Sonnenstrahlen zugänglich, höchst bedenklichen Temperaturschwankungen und ausserdem sehr bedeutenden localen magnetischen Einflüssen ausgesetzt war.

Mit Dank muss ich dabei der Unterstützung gedenken, welche mir von verschiedenen Seiten zu Theil wurde. Die königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig überliess mir die Apparate von Weber und Zöllner, die königliche Academie der Wissenschaften zu Berlin gewährte die erforderlichen Geldmittel und die Verwaltungsbehörden der Universität Leipzig und der Oberbibliothekar, Hr. Geheimer Rath Krehl, stellten ein sehr geeignetes Local zur Verfügung.

I. Local.

Das Local (Taf. II Fig. 1) ist ein früheres, 17,6 m langes, 8,2 m breites, mit seiner Längsaxe etwa von OSO nach WNW gerichtetes, ganz aus Sandstein erbautes Klosterrefectorium, welches auf allen Seiten von, namentlich in den abendlichen Beobachtungsstunden, kaum begangenen Kreuzgängen und Höfen umgeben und, abgesehen von wenigen, in den Mittagsstunden auf die obersten Theile einiger, überdies durch Läden geschützter Fenster fallenden Sonnenstrahlen ganz gegen äussere Temperatureinflüsse geschützt ist. Die Temperatur schwankte darin von Mitte December 1883 bis Ende Februar 1884 nur ganz allmählich zwischen 4,5 und 6,5° C. Grössere Eisenmassen waren nicht in der Nähe. Ueber dem Refectorium lagerten Bücher, darunter in einer Tiefe von 4,5 m unter dem Fussboden Fässer, welche während der ganzen Versuchszeit unverändert an ihrem Platze blieben.

II. Beschreibung der Apparate.

1) Inductor und Galvanometer. Es wurden die schon von W. Weber und F. Zöllner benutzten, von

Hrn. Repsold in Hamburg construirten Apparate verwendet, an welchen indess mannigfache Abänderungen angebracht worden waren. Dieselben bestehen aus zwei Drahtspiralen (Fig. 2 und 3), welche auf 25,4 cm breite Hohlcylinder von sehr altem, getrockneten und mit Oel getränkten Mahagoniholz von etwa 96 cm äusserem Durchmesser aufgewunden waren, die beiderseits von Mahagoniringen von 6 cm Breite und 23 cm Höhe begrenzt waren und sich in festen, aus starken Eichenholzbalken geformten Stativen drehten. Die neueren Versuche beweisen, dass sich diese Drahtrollen seit ihrer Benutzung durch W. Weber und F. Zöllner nicht geändert haben. Auch war ihr Umfang durch die Drahtwindungen nicht im geringsten eingedrückt. Sie enthielten in zwölf Lagen 792 Windungen, nach der Neuwindung je 800 Windungen von doppelt übersponnenem, etwa 3,27 mm dickem Kupferdraht.

Jede Rolle war mit ihrer Axe in horizontaler Lage auf ein 96 cm im Durchmesser haltendes, 4 cm dickes, kreisförmiges Mahagonibrett (*A* Fig. 2 und 3) geschraubt, welches von einem durch eine Schraubenvorrichtung hoch und nieder zu stellenden, in einem Messinglager laufenden Conus von Messing getragen wurde. Oben war auf jeder Rolle ein 1 cm dickes, 39 cm im Quadrat grosses viereckiges Mahagonibrett *B* befestigt, welches in der Mitte eine aussen 3 cm, innen 1,4 cm weite Messingröhre *C* als obere Drehungsaxe der Rolle trug. Dieselbe lief in einer Messinghülse, welche in ein über dem ganzen Apparat hinlaufendes Brett *E* eingesetzt war. Letzteres war oben an dem Statif befestigt, in welchem die Drahtspirale sich drehen konnte. Durch die Messingröhre waren die zusammengedrehten Enden der Drähte hindurchgeführt, welche daselbst durch einen Kautschukschlauch vor Verletzungen der Isolation geschützt waren. In ihrem weiteren Verlauf waren die äusseren freien Enden der Drähte mit festem Leinenband zusammengeflochten.

Um die Inductionsrolle *I* (Fig. 1 und 2) genau um eine in ihren Windungsebenen liegende verticale Axe um 180° hin- und herdrehen zu können, waren bei meinen Versuchen folgende Einrichtungen getroffen. An dem einen verticalen Ständer *g* (Fig. 2) des Statifs war ein 2 cm breites, 5 cm

hohes und 4 cm nach innen hervorragendes, auf eine 1 cm dicke Messingplatte aufgelöthetes Parallelepiped h (Fig. 4) von Messing angeschraubt. Auf die die Drahtrolle tragende Holzscheibe A waren zwei $\sqsubset$förmige, in radialer Richtung 4 cm breite, in peripherischer 7,2 cm lange Klammern i von Messingguss, welche die Peripherie der Holzscheibe genau umfassten, mittelst zweier starker Messingschrauben aufgeschraubt (s. die Details in Fig. 5). Dieselben trugen nach aussen hervorragende starke Vorsprünge k, in welche sich in tangentialer Richtung zur Holzscheibe 1,8 cm dicke Messingschrauben einsetzten. Durch Gegenmuttern konnten dieselben in jeder Lage festgestellt werden. Die abgerundeten vorderen Enden dieser Schrauben schlugen beim Umwenden der Inductorrolle gegen das Messingparallelepiped h, welches mit ganz dünnem Handschuhleder überzogen war. Um die Stösse beim Anschlagen, welche eine Verrückung des Apparates hätte verursachen können, zu vermeiden, war über dem Parallelepiped h an dem verticalen Statifbalken eine denselben umfassende viereckige Klammer l von 4 cm starkem harten Holz mittelst zweier Holzschrauben befestigt, an welcher unterhalb ein $\subset\!\supset$förmiger, von oben mit seinen mit Kautschukzeug überzogenen federnden Armen bis an das Parallelepiped heranreichender Messingbügel m angeschraubt war. Die Breite desselben betrug 5 cm, die Länge jeder Hälfte 40 cm, die Metalldicke 0,2 cm, der Abstand der unteren Arme von dem oberen Theile in der Mitte 7.5 cm. Beim Umschlagen des Inductors drückte der Vorsprung k gegen die Arme des Bügels und dadurch wurde die Bewegung allmählich gedämpft. Dabei war darauf zu achten, dass durch die Federkraft des Bügels die Inductionsrolle nach dem Anschlagen von dem Messingparallelepiped nicht wieder zurück gedrückt wurde.

Zur Einstellung der Multiplicatorrolle des Galvanometers war auf dem unteren Holzbrett (Fig. 3) desselben ein 2,2 cm breites, 1,1 cm dickes, 2,7 cm hohes Messingparallelepiped n (Fig. 6), an dem verticalen Balken des Statifs eine sehr feste horizontale, 12 cm breite und 3 cm dicke Holzgabel befestigt, in deren Armen zwei horizontale Messingschrauben pp_1 mit Gegenmuttern in Messinglagern liefen, durch deren Drehung

las zwischen ihnen eingepresste Parallelepiped und somit die Rolle verschoben und festgestellt werden konnte.

In der Galvanometerrolle hing an der bereits zu den Vorversuchen benutzten Aufhängungsvorrichtung (Fig. 7) an einem Bündel von möglichst wenigen, vorher mit verdünnter Sodalösung ausgekochten und mit Wasser sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten Coconfäden das durch die Ströme abzulenkende Magnetsystem. Dasselbe bestand zunächst aus dem Stahlmagnet *a* (Fig. 8 besonders gezeichnet) von länglich parallelepipedischer Form, welcher an den Enden zugespitzt war, in der Richtung der horizontalen Diagonale 7,5 cm, in der der verticalen 2,4 cm maass und 0,24 cm dick war. Dieser Magnet wurde zwischen zwei verticalen parallelen Messingrahmen *b* durch Schrauben festgehalten. Dicht vor den letzteren war zwischen drei Schrauben, welche je eine kleine, mit einer tiefen Nuth versehene Messingplatte trugen, ein dünner Glasspiegel *c* eingesetzt.[1]) Unten war an dem Rahmen ein 0,6 cm dicker, 27,9 cm langer, horizontaler Messingstab *d* befestigt, auf welchen 57 g schwere, cylindrische Gewichte *ee* an verschiedenen Stellen zur Veränderung des Trägheitsmomentes aufgeschoben werden konnten.

Der den Magnet in sich schliessende Doppelrahmen hatte zwei Haken, welche sich in zwei, in einen horizontalen cylindrischen Stab von 3,5 cm Länge eingedrehte Nuthen genau einfügten. Der letztere Stab trug oben einen Tförmigen Bügel *g* von Aluminiumblech, dessen oberer horizontaler Theil von einem feinen Loch durchbohrt war, durch welches die das Magnetsystem tragenden Coconfäden hindurchgingen. Unterhalb waren dieselben an einer kleinen, innerhalb des Bügels angebrachten Rolle *h* befestigt, durch deren Drehung das System gehoben und gesenkt werden konnte.

Mit ihren oberen Enden gingen die Coconfäden durch ein verticales Messingrohr *i* (Fig. 7 und 9), welches oben mit einer Messingplatte mit einem V förmigen Ausschnitt bedeckt war, in den sich die Coconfäden einlegten, sodass sie

1) Leider gelang es nicht, einen Stahlmagnet mit direct aufgeschliffenen spiegelnden Flächen zu erhalten, welche hinlänglich deutliche Bilder gegeben hätten.

bei der Verticalstellung des Apparates genau in der Axe des Rohres hingen. Hinter dem Ausschnitt waren sie an einem drehbaren Messingknopf geknüpft. Das Messingrohr drehte sich in einer, auf eine Messingplatte mit nach unten schräg zusammen laufenden Rändern aufgesetzten Fassung und war mit einem Theilkreis versehen, welcher an einem an der Messingplatte angebrachten Zeiger vorbeilief. Die Platte selbst setzte sich zwischen zwei oben an der Rolle auf einer besonderen Messingplatte befestigten Messingleisten ein und wurde dazwischen durch eine seitliche, in einen dreieckigen Ausschnitt eingreifende Schraube stets in derselben Lage festgehalten.

Das Magnetsystem war von einem Holzkasten (Fig. 7) umgeben, welcher durch einen verticalen Längsschnitt in zwei Hälften getheilt war, deren eine leicht entfernt werden konnte. Der Kasten setzte sich mittelst dreier Stellschrauben auf ein in die Drahtrolle eingeschraubtes Brett auf. Vorn vor dem Spiegel am Magnetsystem war er mit einer Oeffnung versehen, welche mit einer etwas schräg nach unten gestellten, planparallelen Glasplatte verschlossen wurde.

2. Ablesefernrohre. Als Ablesefernrohre behufs Bestimmung der Ablenkung des Magnetsystems u. s. f. dienten zwei auf Messingdreifüssen drehbare Fernrohre von Steinheil mit Objectivöffnungen von 5 cm Durchmesser. Jedes Fernrohr lag mit seiner horizontalen Axe auf zwei an einer starken Messinggabel *a* (Fig. 10) angebrachten Lagern. Letztere war auf einer verticalen, in dem Dreifuss drehbaren und durch eine seitliche Schraube festzustellenden Axe befestigt. Auf die Messinggabel war ein starker Arm *b* von Buchsbaumholz aufgeschraubt, auf welchem sich unterhalb des Objectivs des Fernrohrs ein gegen die Axe desselben nahezu senkrechter, horizontaler, 2,2 cm dicker, 6,5 cm breiter und 40 cm langer Stab *c* von gleichem Holze mittelst einer in einem Messinglager laufenden verticalen Messingaxe drehte. Letztere konnte durch eine Flügelschraube fixirt werden. An beiden Enden waren in den Stab zwei verticale Messingfutter eingelassen, in welchen sich durch seitliche Schrauben festzustellende verticale Messingstäbe *d* von etwa 1 cm Durchmesser (vgl. Fig. 11) verschieben liessen. Dieselben trugen oben läng-

liche Messingrahmen, durch welche die zur Spiegelablesung dienenden Scalen *e* gesteckt wurden. Eine unten in dem Rahmen angebrachte Schraube α mit breiterem Kopf diente bei der feineren Einstellung zum Heben und Senken, vier Schrauben $\beta\gamma\delta\varepsilon$ in den Seitenflächen der Rahmen zum Vor- und Zurückstellen und Verticalisiren der Ebene der Scala. Ein hinten an dem Holzarm *b* angebrachtes Gegengewicht *f* (Fig. 10) äquilibrirte die vorderen Theile des Armes mit der Scala.

Die Scalen waren auf etwa 0,7 cm dicken, 125 cm langen und 4 cm breiten Streifen von Spiegelglas von Hrn. Otto Wiegand in Würzburg sehr schön getheilt. Hr. F. Kohlrausch hatte die Freundlichkeit, dieselben in seinem Laboratorium controliren zu lassen. Die Abweichungen waren nur sehr gering. Dieselben Resultate ergaben sich in meinem Laboratorium.

Die Scalen wurden auf der Hinterseite mit einer sehr dünnen, durchschimmernden Schicht von weisser Oelfarbe überzogen und von hinten durch kleine Petroleumlampen mit horizontalen, halbcylindrischen Reverberen beleuchtet. Die Lampen waren so weit von den Scalen entfernt, dass dieselben nicht merklich erwärmt wurden. Auch wurden Glaskasten mit Alaunlösung zwischen Lampen und Scala gestellt.

Obgleich sich die Fehler infolge einer geringen Schiefstellung der Scalen gegen die Fernrohraxen bei den Beobachtungen in den meisten Fällen compensirten, hielt ich es doch für zweckmässig, auch diese Fehlerquelle von vornherein durch richtige Einstellung der Scalen, genau senkrecht gegen die Fernrohraxen, zu beseitigen. Hierzu wurden die beiden Fernrohre mit ihren Scalen auf zwei gleich (70 cm) hohen, sehr soliden und schweren Dreifüssen von Eichenholz in einem Abstand von etwa 7 m voneinander aufgestellt und mittelst einer auf die Lager an der Messinggabel aufgesetzten Libelle durch Verstellen der Stellschrauben des Dreifusses die Drehungsaxen der Fernrohre vertical gestellt. Darauf wurden die Scalen durch eine Libelle horizontalisirt. Nun wurde in der Mitte zwischen den Fernrohren ein dünner, unten belasteter Silberdraht (*I*) als Hülfsloth aufgehängt und das eine Fernrohr *B* mit seinem Fadenkreuz auf letzteres

eingestellt. Darauf wurde das Fadenkreuz des anderen Fernrohrs *A* vom Ocular aus beleuchtet und dasselbe so lange verschoben, bis bei Verstellung des Oculars von *B* dessen Fadenkreuz auch mit dem von *A* und mit Loth (*I*) coincidirte. Hierauf wurde vor die Mitte des Objectivs des Fernrohrs *A* ein zweites Loth (*II*) mit Silberfaden aufgehängt und letzteres so lange seitlich verschoben, bis es ebenfalls bei Durchsicht durch Fernrohr *B* mit dem Loth (*I*) und den Fadenkreuzen von *A* und *B* zusammenfiel, also in der durch die Axen beider Fernrohre gelegten Verticalebene hing. Die analoge Einstellung wurde mit einem vor Fernrohr *B* aufgehängten Loth (*III*) vorgenommen. Das Loth (*II*) wurde nunmehr durch eine seitliche Lampe und einen im Winkel von 45° dahinter gehaltenen Spiegel hell beleuchtet, und die Scala des Fernrohrs *B* so lange um ihre verticale Axe gedreht, bis das durch Fernrohr *A* gesehene Spiegelbild von Loth (*II*) in der erwähnten Scala mit dem Loth (*III*) vor *B* zusammenfiel. Dann stand die Scala von Fernrohr *B* auf der Axe beider Fernrohre senkrecht. Auf gleiche Weise wurde die Scala von Fernrohr *A* richtig orientirt. Durch Wiederholung des Verfahrens konnte die Genauigkeit der Einstellung weit über die Grenzen der übrigen Beobachtungsfehler hinaus getrieben werden. Eine Abweichung des Spiegelbildes des Lothes (*II*) in der gegenüberliegenden Scala um ein Millimeter von der verlangten Lage, welche Abweichung lange nicht erreicht wurde, würde nur einen Winkel von 14 Secunden zwischen der auf der Axe des Fernrohrs *B* senkrechten Ebene und der Ebene der Scala in horizontaler Richtung bedingen.

Bei diesen Beobachtungen waren die Fernrohre so aufgestellt, dass sie, ohne von ihrem jeweiligen Standpunkt verrückt zu werden, mit ihren Scalen nur um ihre verticalen Axen gedreht zu werden brauchten, um sofort zu den Messungen der Ablenkungen des Magnetsystems verwendet werden zu können.

Zwischen den Versuchsreihen wurde wiederholt untersucht, ob auch die Scalen ihre richtigen Lagen bewahrt hatten.

III. Aufstellung der Apparate.

1) Zuerst wurden die Drehungsaxen des Inductors und Galvanometers vertical gestellt. Auf das obere Ende der auf einen jeden dieser Apparate aufgesetzten, als Drehungsaxe dienenden Metallröhren wurde eine horizontale Metallplatte aufgeschraubt und darauf eine Libelle mit drei Stellschrauben gesetzt, deren Scalentheile je einer Minute entsprachen. Durch sehr spitze Keile von hartem Holz, welche unter die Ecken der Gestelle der Apparate geschoben wurden, konnte bewirkt werden, dass nach richtiger Einstellung der Stellschrauben der Libelle die Luftblase in derselben nicht um einen Theilstrich von der Mitte auswich, wenn die Spirale um ihre Axe gedreht wurde. — Eine Einstellung der Apparate durch Stellschrauben war bei ihrem grossen Gewicht nicht ausführbar; doch genügte vollkommen die Anwendung der Keile. In der That erforderte eine Aenderung der Neigung der Axe um eine Minute je nach der Richtung eine Hebung der einen Seite der Gestelle um 0,7 oder 0,35 mm.

Nach jeder Versuchsreihe wurde geprüft, ob die richtige Einstellung der Apparate sich nicht geändert hatte.

2) Darauf wurde untersucht, ob die Ebenen der Spiralen der Drehungsaxe parallel waren, letztere also nicht gegen die mittlere Ebene der Spiralen geneigt waren und zugleich, ob die Drehungsaxe in die verticale Halbirungsebene der Spiralen in der einen oder anderen Richtung fiel. Zu diesem Zwecke wurde die Breite der Spirale selbst, sowie die der sie seitlich begrenzenden Holzringe an verschiedenen Stellen gemessen. Dieselbe erwies sich überall als wesentlich gleich. Sodann wurde die Spirale festgestellt, auf die auf dieselbe aufgesetzte Metallplatte ein Tisch mit drei Stellschrauben und darauf eine planparallele Glasplatte mit ihrer Ebene in verticaler Lage gestellt und etwa in der Entfernung von 1,7 m davon ein Fernrohr *I* mit einer Scala so aufgestellt, dass das Spiegelbild des unter der Mitte seines Objectivs befindlichen Nullpunktes der Scala mit dem Fadenkreuz desselben coincidirte. Hierauf wurden zwei Lothe zu beiden Seiten der Spirale aufgehängt und so lange verschoben, bis sie genau mit der einen Seitenfläche derselben in eine Ebene fielen, also beim Visiren mittelst eines 3 m entfernten Fern-

rohres *II* mit derselben coincidirten. Dann wurde die Spirale um ihre verticale Axe um 180° gedreht, bis der Nullpunkt der Scala des Fernrohres *I* wiederum in der Hinterfläche der Glasplatte in Coincidenz mit dem Fadenkreuz erschien. Die Ebene der zweiten Seitenfläche der Spirale fiel dann wiederum mit der Ebene der Lothe zusammen, ein Beweis, dass, dank der ganz vorzüglichen Ausführung durch Hrn. Repsold, die Seitenflächen der Spirale nicht nur der verticalen Drehungsaxe parallel, sondern auch gleich weit von ihr entfernt waren.

Das gleiche Verfahren diente dazu, um nachzuweisen, dass auch die Windungen der Spirale in der durch den horizontalen Durchmesser gelegten Horizontalebene nach beiden Seiten gleich weit von der Drehungsaxe entfernt waren. Diese Uebereinstimmung bewährte sich sowohl bei der Inductor-, wie bei der Galvanometerrolle in ausgezeichneter Weise.

3) Eine dritte Untersuchung betraf die Frage, ob das Magnetsystem mit den tragenden Coconfäden genau in der Drehungsaxe in die Spiralen eingehängt werden konnte. Dazu wurde nach dem Einbringen der dasselbe tragenden Röhre mit dem an den Coconfäden hängenden System in die eine oder andere Spirale mittelst eines entfernten Fernrohrs mit Fadenkreuz auf das Bündel Coconfäden visirt und die betreffende Spirale um ihre verticale Axe gedreht. Auch wurde der Magnet des Magnetsystems durch eine gleich schwere und gleich gestaltete Messingplatte ersetzt. Dabei verschob sich bei den verschiedenen Stellungen der Spiralen das Bild der Coconfäden höchstens um 0,5 mm.

4) Sodann wurde geprüft, ob der Kupferdraht der Spiralen einen merklichen Magnetismus besass. In dem Spiegel des in die eine oder andere Spirale eingehängten Magnetsystems (s. unter Nr. 6) wurde mittelst eines der oben beschriebenen Fernrohre die 3 — 4 m davon entfernte Scala beobachtet und die Spirale gedreht. Durch Einvisiren auf einen Punkt des Torsionskreises an dem Träger des Magnetsystems konnte die Grösse dieser Drehung abgelesen werden. Der Torsionskreis wurde darauf um ebensoweit zurückgedreht, sodass der Coconfaden wieder torsionsfrei war. Dabei

blieb das Bild der Scala im Fernrohr unverrückt. Zunächst in der Mitte der Spiralen ist also ein etwaiger Gehalt des Drahtes an magnetischen Stoffen auf das Magnetsystem ohne Einfluss.

Auch wurde auf einem an einem besonderen Statif befestigten, durch die untersuchte Spirale hindurchgehenden Brett die auf drei Stellschrauben stehende, dicke, dämpfende Kupferhülse eines Spiegelgalvanometers[1]) meiner Construction, in welcher an einem einfachen Coconfaden ein kreisförmiger magnetisirter Stahlspiegel hing, an verschiedenen Stellen, in der Mitte und möglichst nahe den Windungen, aufgestellt, das Bild einer Scala in dem Stahlspiegel mittelst Fernrohr beobachtet und die Spirale gedreht. Auch hierbei wurde der Magnetspiegel nicht merklich abgelenkt.

Bei der grossen Masse des Kupferdrahtes hätte sich schon ein geringer Eisengehalt zeigen müssen.

5) Nach diesen Vorversuchen wurden die Spiralen mit ihren Axen gegen den erdmagnetischen Meridian richtig orientirt.

Bei der Galvanometerrolle geschah dies zunächst annähernd dadurch, dass auf das sie tragende Holzbrett eine Feldmessbussole mit quadratischer Bodenplatte aufgelegt, mit der einen Kante gegen die eine äussere Fläche der Rolle geschoben und die Rolle gedreht wurde, bis die Nadel auf Null stand, der Ebene der Rolle also parallel war. Zur genaueren Einstellung wurde möglichst in der Mitte der Spirale, welche durch ein von der Suspensionsvorrichtung des Magnetsystems herabhängendes Loth, sowie die Kreuzungspunkte zweier über die beiden Oeffnungen der Spirale diametral gespannter Fadenkreuze bezeichnet war (s. w. u.), der Dämpfer der Spiegelbussole mit dem Magnetspiegel aufgestellt und durch die Spirale der Strom einer Noë'schen Thermosäule geleitet. Der Strom ging vorher durch einen Pohl'schen Gyrotrop und einen Umschalter von constantem Widerstand, bestehend aus einem Brett von Hartgummi mit vier Quecksilbernäpfen (Fig. 12), in welche sich ein Doppelbügel von 5 mm dickem, an den Enden amalgamirten Kupfer-

1) G. Wiedemann, Electricitätslehre 3. p. 289.

draht einlegte. Waren die Näpfe *a* und *b* mit der von der Säule durch den Gyrotrop kommenden Leitung, die Näpfe *c* und *d* mit der Spirale verbunden, so wechselte der Strom in letzterer die Richtung, wenn die Bügel nacheinander die Näpfe *ac* und *bd* oder *ad* und *bc* untereinander verbanden. Bei wechselnder Stellung des Gyrotrops wurde die Spirale so lange gedreht, bis bei Umlegen des Umschalters die an einer etwa 4,3 m entfernten Scala mittelst eines der Beobachtungsfernrohre abgelesenen constanten Ablenkungen des Magnetspiegels (ca. 500 Scalentheile) nach beiden Seiten gleich waren. Dann wurde die Spirale des Galvanometers festgestellt.

6) Nach dieser Einstellung wurde die das Magnetsystem tragende Röhre in die Spirale eingeschraubt, und die Länge der Coconfäden durch Drehen der daran befestigten Rolle so weit verändert, dass die horizontale Längsdiagonale des Magnets mit der Ebene der horizontalen Fäden der beiden Fadenkreuze auf den Oeffnungen der Spirale zusammenfiel. Diese Einstellung geschah durch Visiren auf dieselben mittelst eines so lange verschobenen entfernten Fernrohres, bis beide Horizontalfäden und zugleich die horizontale Diagonale des Magnets mit dem Fadenkreuz des Fernrohres coincidirten. Auch bei Drehung der Spirale um 180° musste die Coincidenz bestehen bleiben.

Dass die Mitten der Fadenkreuze gerade mit den Mitten der Spiralenöffnungen zusammenfielen, wurde auch durch Messung mittelst eines vertical oder horizontal gestellten Kathetometers constatirt.

Nachdem die die Coconfäden tragende Röhre so lange gedreht war, dass man den Nullpunkt der Scala am Fernrohr gerade in Coincidenz mit dessen Fadenkreuz erblickte, wurde der Magnet mit einem ihm gleich gestalteten Messingparallelepiped vertauscht. Die Stellung des Spiegels am Magnetsystem blieb unverändert, falls der dasselbe tragende Faden vorher keine Torsion besass. Sonst wurde die die Coconfäden tragende Röhre gedreht und das Beobachtungsfernrohr mit der Scala verschoben, bis dieses Verhalten eintrat.

War die Galvanometerspirale richtig nach dem Meridian orientirt, so mussten wiederum beim Durchleiten des Ther-

mostromes im einen oder anderen Sinne die Ablenkungen des Magnetsystems gleich und entgegengesetzt sein.

In einzelnen Fällen wurde die Einstellung der Galvanometerrolle nicht soweit fortgeführt, dass die beiderseitigen Ablenkungen völlig gleich waren. Sind dieselben α und β, so ist die Abweichung φ der Rolle aus der Meridianstellung gegeben durch die Formel:

$$\operatorname{ctg} \varphi = \tfrac{1}{2}(\operatorname{ctg} \alpha - \operatorname{ctg} \beta).^{1})$$

7) Bei der Einstellung der Inductorrolle wurde zuerst dasselbe Verfahren eingehalten. Um sodann die Anschläge so zu richten, dass die Ebene der Rolle beim Anliegen derselben an das an dem Statif des Apparates befestigte Messingparallelepiped nach der einen oder anderen Seite auf der Ebene des magnetischen Meridians senkrecht stand, wurde auf die oben auf die Drehungsaxe aufgeschraubte Messingplatte eine zweite Platte mit drei Stellschrauben und darauf ein rechtwinkliges Glasprisma gestellt. Dann wurde ein mit einer Scala versehenes Fernrohr im Abstand von 1,68 m so aufgestellt, dass das Spiegelbild des unter dem Objectiv liegenden Nullpunktes der Scala in der einen Kathetenfläche mit dem Fadenkreuz zusammenfiel. Jetzt wurde die Inductorrolle so lange gedreht, bis auch bei der Reflexion des Bildes der Scala von der zweiten Kathetenfläche dieselbe Coincidenz eintrat. Hierbei war von vornherein das Prisma so eingestellt, dass sich bei der Drehung das Bild der Scala in verticaler Richtung nicht verschob, also die Kathetenflächen vertical waren. Eine kleine Abweichung des Winkels des Prismas von 90° wurde dabei berücksichtigt und nach der Einstellung die Schraube des einen Anschlags so gedreht und mittelst der Gegenmutter fixirt, dass die Inductionsrolle beim Gegenliegen derselben gegen das Messingparallelepiped diese Einstellung beibehielt. Das gleiche Verfahren diente zur Einstellung des zweiten Anschlags, wobei die Spirale gegen ihre erste Lage um 180° gedreht war.

Endlich wurde zur Controle statt des Prismas eine einerseits versilberte Glasplatte mit spiegelnder Silberfläche mit ihrer Ebene vertical auf den das Prisma tragenden Tisch

1) G. Wiedemann, Electricitätslehre 3. p. 249.

gestellt, sodass beim Anliegen des einen Anschlages das in der einen Fläche der Glasplatte gesehene Spiegelbild des Nullpunktes der Scala unter dem vorher zur Einstellung der Spirale dienenden Fernrohr mit dem Fadenkreuz des letzteren coincidirte, und beobachtet, ob beim Drehen der Spirale um 180° und Andrücken des zweiten Anschlages an das Messingparallelepiped sich dasselbe bei der Reflexion des Scalenbildes von der anderen Fläche der Glasplatte ergab. — Da ein Scalentheil einer Drehung der Spirale um etwa eine Minute entspricht, ist die Genauigkeit dieser Einstellung mehr als genügend. Während des Gebrauches des Apparates wurde wiederholt constatirt, dass dieselbe unverändert geblieben war.[1])

8) Die durch die röhrenförmigen oberen Enden der Drehungsaxen fortgeführten, mit Band zusammengeflochtenen Enden der Drähte des Inductors und Multiplicators wurden durch einen Quecksilberschluss miteinander verbunden, welcher zugleich gestattete, schnell in den Schliessungskreis beliebige Widerstände, z. B. Siemens'sche Etalons, einzuschalten.

Drei überall dick mit geschmolzenem Schellack überzogene Holzkästchen, *a*, *b*, *c* (Fig. 13), deren mittleres *b* durch eine Glaswand in zwei Abtheilungen getheilt war, wurden mit Quecksilber gefüllt und ebenso dick lackirte Deckbretter daraufgeschraubt, welche von den Löchern 1 bis 8 durchbohrt waren, von denen je zwei aufeinander folgende 1, 2, resp. 3, 4 dicht aneinander lagen. In die Löcher 6 und 8 setzten sich die Enden *I* und *II* des Drahtes der Inductionsrolle, in die Löcher 3 und 7 die Enden *III* und *IV* des Drahtes der Galvanometerrolle ein, welche dazu mit wohl amalgamirten, 0,6 cm dicken und 3,5 cm langen Kupferstäben verlöthet waren, in 4 und 5 zwei oberhalb durch ein sehr dickes Kupferstück (von 0,7 cm Dicke, 0,5 cm Breite und

1) Die Anordnung des Stativs des Apparates gestattete nicht, durch directe Beobachtung des in der Spirale aufgehängten Magnetspiegels zu untersuchen, ob bei der richtigen Einstellung der Spirale beim Durchleiten eines Stromes der erstere keine Ablenkung zeigte. Statt dieses directen Weges zur Einstellung musste deshalb der obige eingeschlagen werden.

3,4 cm Höhe) verbundene 0,6 cm dicke und 3,6 cm lange, sehr gut amalgamirte Kupferstäbe (Fig. 13_b) ein. Sollte ein Widerstand, z. B. ein Siemens'scher Etalon, eingefügt werden, so wurde das Ende von Drath *IV* in Loch 1 eingelegt, und die amalgamirten Enden des Etalons, welche den oben erwähnten Kupferstäben gleich waren, in die Löcher 2 und 5. Auf diese Weise wurde der, freilich fast verschwindende Widerstand der Zuleiter zu den eingeschalteten Etalons eliminirt.

In die Spiralen wurden zwei auf Fünftelgrade getheilte, mit einem Luftthermometer verglichene Quecksilberthermometer eingelegt.

9) Etwas seitlich von den Visirlinien zwischen den Fernrohren und den Mitten des Inductors und Galvanometers standen 70 cm hohe Tische, auf welchen nahe in ostwestlicher Lage etwa 24 cm lange und 6,5 cm dicke Drahtspiralen lagen, welche durch zusammengeflochtene Drähte mittelst je eines nahe an dem am Fernrohr sitzenden Beobachter aufgestellten Quecksilbergyrotrops mit einem Chromsäureelement verbunden wurden. Wurde der Strom wechselnd in entgegengesetzter Richtung rechtzeitig durch die Spiralen geleitet, zuerst mit Einlage eines Eisenkerns, dann ohne denselben, so konnte das schwingende Magnetsystem schnell so weit beruhigt werden, dass seine Elongationen nur etwa 0,5 bis 1 Scalentheil betrugen.

IV. Messungsmethode.

Die Messungen wurden nach der Multiplicationsmethode ausgeführt, da ein einzelner Inductionsstoss bei Umdrehung der Inductorrolle um 180° das Magnetsystem im Galvanometer nicht hinlänglich stark ablenkte.

Nachdem das Magnetsystem möglichst beruhigt war, wurde die mit der Galvanometerrolle verbundene Inductorrolle möglichst schnell um 180° gedreht und so ein Inductionsstrom durch das Galvanometer geschickt. Die Inductorrolle wurde wiederum jedesmal auf ein Zeichen des am Fernrohr sitzenden Beobachters um 180° zurückgedreht, sobald das Magnetsystem durch die Nulllage hindurchging und dieses Umschlagen wiederholt, bis die Ausschläge die

Grenzen der Scala erreicht hatten. Dieselben wurden von Anfang an notirt.

Die Dauer des Umschlagens betrug höchstens 2 Secunden.

Bei wiederholten Versuchsreihen wurde die Inductorrolle beim ersten Stoss häufig nach der entgegengesetzten Seite gedreht.

Hr. Mechanicus Krille hatte, wie schon bei den Vorversuchen von W. Weber und F. Zöllner, die Güte, die ermüdende und andauernd grosse Aufmerksamkeit erfordernde Arbeit des Umschlagens zu übernehmen, und hat dieselbe mit ausserordentlicher Regelmässigkeit während der ganzen Beobachtungsreihen durchgeführt. Hierfür, sowie für die schnelle und vortreffliche Ausführung der zu den Versuchen erforderlichen Hülfsapparate bin ich ihm zu ganz besonderem Dank verpflichtet.

Auf die Anwendung der Subtractionsmethode und anderer combinirter Methoden habe ich verzichtet, nicht nur, weil in ihnen zur Einhaltung der richtigen Zeit der Stösse eine weitaus grössere, und somit leichter ermüdende Aufmerksamkeit erforderlich ist, sondern auch, weil dabei die Benutzung jeder einzelnen Beobachtung weniger einfach ist.

V. Berechnung.

1) Behufs der Berechnung der hierbei erhaltenen Resultate wollen wir annehmen, der Magnet im Galvanometer habe auf irgend eine Weise (s. w. u.) eine in der Länge eines Bogens für den Radius Eins gemessene Ablenkung x_0 aus seiner durch die Richtung der Horizontalcomponente der erdmagnetischen Kraft bedingten Ruhelage erhalten und schwinge aus ersterer in letztere zurück. Er erhalte dadurch die Geschwindigkeit C_0. Ist λ das logarithmische Decrement, T_g die Schwingungsdauer des Magnets ohne Dämpfung, so ist, wenn wir

$$e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\pi}{\lambda}} = z$$

setzen:

$$(1) \qquad C_0 = x_0 \cdot z \cdot \frac{\pi}{T_g} e^{-\lambda}.$$

Erhält nunmehr die Nadel durch einen Inductionsstoss die Geschwindigkeit C, so ist ihr erster Ausschlag:

$$x_1 = +(C_0 + C)\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z}.$$

Zur Nulllage zurückgekehrt, hat sie die Geschwindigkeit:

$$-(C_0 + C)e^{-\lambda}.$$

Erhält der Magnet hierzu die Geschwindigkeit $-C$, so ist die jetzige Geschwindigkeit:

$$-\{C_0 e^{-\lambda} + C(1 + e^{-\lambda})\}$$

und der folgende Ausschlag:

$$x_2 = -\{C_0 e^{-\lambda} + C(1 + e^{-\lambda})\}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z}.$$

In der darauf folgenden Nulllage hat die Nadel die Geschwindigkeit:

$$+\{C_0 e^{-\lambda} + C(1 + e^{-\lambda})\}e^{-\lambda} = C_0 e^{-2\lambda} + C(e^{-\lambda} + e^{-2\lambda}),$$

wozu sie noch einmal die Geschwindigkeit C erhält. Dann wird der dritte Ausschlag:

$$x_3 = +\{C_0 e^{-2\lambda} + C(1 + e^{-\lambda} + e^{-2\lambda})\}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z}.$$

Somit werden die gesammten Schwingungsbogen:

$$s_1 = +(x_1 - x_2) = \{C_0(1 + e^{-\lambda}) + C(2 + e^{-\lambda})\}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z},$$

$$s_2 = -(x_2 - x_3) = \{C_0(e^{-\lambda} + e^{-2\lambda}) + C(2 + 2e^{-\lambda} + e^{-2\lambda})\}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z}$$

und ebenso ist der $n$te gesammte Schwingungsbogen:

$$(2)\quad \begin{cases} s_n = \pm(x_n - x_{n+1}) = \{C_0(e^{-(n-1)\lambda} + e^{-n\lambda}) \\ \qquad + C(2 + 2e^{-\lambda} + 2e^{-2\lambda} \ldots + 2e^{-(n-1)\lambda} + e^{-n\lambda})\}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z} \\ \quad = \left\{C_0(e^{-(n-1)\lambda} + e^{-n\lambda}) + C\frac{2 - (e^{-n\lambda} + e^{-(n+1)\lambda})}{1 - e^{-\lambda}}\right\}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z}. \end{cases}$$

Setzt man hier den Werth für C_0 aus Gleichung (1) ein, so wird:

$$(3)\quad s_n = x_0(e^{-n\lambda} + e^{-(n+1)\lambda}) + C\frac{2 - (e^{-n\lambda} + e^{-(n+1)\lambda})}{1 - e^{-\lambda}}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z}.$$

Ist $x_0 = 0$ oder $C_0 = 0$, so ist der Schwingungsbogen s_n derjenige, welchen der Magnet durch $n+1$ Inductionsstösse erhalten hatte, wenn er bei dem ersten derselben in absoluter Ruhe in der Nulllage gewesen wäre.

Ist $n = \infty$, so ist:

$$(4)\quad s_\infty = C\frac{2}{1 - e^{-\lambda}}\frac{T_g}{\pi}\frac{1}{z}.$$

der gesammte Schwingungsbogen, welchen die Nadel nach unendlich vielen Inductionsstössen zurücklegen würde.

2. Es sei nun:

D das Drehungsmoment, welches auf das in der Nullage befindliche Magnetsystem im Galvanometer durch einen Strom von der Intensität Eins ausgeübt wird,

K das Trägheitsmoment des Systems,

M das magnetische Moment desselben,

J die Intensität des durch Umdrehung des Inductors um 180° erzeugten und durch das Galvanometer fliessenden Stromes,

C die dem Magnetsystem in der Nulllage durch diesen Strom ertheilte Geschwindigkeit,

λ das logarithmische Decrement der Schwingungen desselben bei geschlossenem, aus Multiplicator und Galvanometer bestehenden Kreise,

H_g und H_i die Grösse der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus an der Stelle des Galvanometers und an der des Inductors,

T_g und T_i die Schwingungsdauer des Magnetsystems beim Einbringen in das Galvanometer und in den Inductor bei geöffneter Kette,

ζ die Torsionsconstante der Aufhängefäden des Systems,

F die von dem Draht des Inductors umspannte Fläche,

r der reducirte Radius des Multiplicators des Galvanometers,

n die Windungszahl desselben,

$G = 2n\pi/r$,

W der Gesammtwiderstand der den Inductor und das Galvanometer enthaltenden Schliessung,

dann ist zunächst:

$$D = \frac{2n\pi}{r} M = G \,.\, M,$$

und, wenn der Inductor aus der Lage, in welcher die Ebenen seiner Windungen auf dem erdmagnetischen Meridian senkrecht stehen, um 180° gedreht wird:

$$J = \frac{2H_i F}{W};$$

daher: $$C = \frac{J.D}{K} = \frac{2H_i F}{W} \cdot \frac{G.M}{K}.$$

Ferner ist: $$(1+\zeta) M H_i T_i^2 = \pi^2 K,$$

woraus folgt: $$C = \frac{2\pi^2}{T_i^2(1+\zeta)} \frac{F.G}{W}.$$

Führen wir diesen Werth in die Gleichung (3) p. 243 ein, so erhalten wir:

(5)
$$\left\{ W = \frac{2\pi}{1+\zeta} \frac{T_g}{T_i^2} F.G. \frac{2-(e^{-n\lambda}+e^{-(n+1)\lambda})}{1-e^{-\lambda}} \cdot \right.$$
$$\left. \cdot \frac{1}{s_n - x_0 (e^{-n\lambda}+e^{-(n+1)\lambda})} e^{-\frac{\lambda}{\pi} \operatorname{arc\,tg} \frac{\pi}{\lambda}}. \right.$$

Hiernach sind zu bestimmen die Werthe F, G, T_g, T_i, ζ, λ, s_n, x_0.

VI. Beobachtungen.

Bei allen Einzelbestimmungen wurde, wenn irgend möglich, das Princip festgehalten, die Beobachtungen jedesmal nach zwei voneinander unabhängigen Methoden anzustellen. Wo mir zuweilen die eine derselben weniger genau erschien, als die andere, wurde sie nur als Controle benutzt und das Resultat der ersten als maassgebend angesehen. Wie die im Folgenden erwähnten Daten ergeben, sind indess die Abweichungen stets sehr gering.

1) Ausmessung der Dimensionen des Inductors und des Drehungsmomentes des Multiplicators. (Bestimmung von F und G). Da die von W. Weber und F. Zöllner benutzten Drahtrollen, wie der Augenschein zeigte, nicht ganz regelmässig gewunden waren, wurden sie nach wiederholten Messungen mit ihnen von neuem gewickelt. Hierzu wurde jede dieser Rollen nach Entfernung des den oberen Theil ihrer Axe führenden Brettes des Statifs in die Höhe geschraubt und in ihr mittelst Schraubbolzen ein genau hineinpassendes eisernes Futter befestigt, welches ausserhalb ein 97 cm im Durchmesser haltendes eisernes Zahnrad mit 180 Zähnen trug. Sodann wurden an die verticalen Balken des Statifs Stützen mit Axenlagern geschraubt, auf welche die Axe des Zahnrades durch Niederschrauben des Zapfens unten an der Rolle gesenkt wurde. Die Rolle wurde darauf ge-

dreht und von ihr die den oberen und unteren Theil der Axe tragenden Holzstücke abgeschraubt.

Nachdem auf diese Weise die Rolle frei gemacht war, wurde zunächst mittelst eines 1,3 cm breiten Stahlbandes an äquidistanten, vorher bezeichneten Stellen der Peripherie ihr Umfang bestimmt. An das eine Ende des Stahlbandes war ein Bügel gelöthet, durch welchen das andere Ende desselben hindurchgezogen wurde. An einer Stelle waren in das Band fünf kleine Löcher nebeneinander gebohrt. Dasselbe wurde vermittelst des Bügels und einer an dem freien Ende befestigten Schraubenzwinge an den betreffenden Stellen der Rolle fest angezogen und dann wurden durch eine Stahlspitze die je unter einem Loch liegenden Stellen des Bandes markirt.

Auf dem Stahlband waren in Abständen von etwas weniger als einem Meter feine Transversallinien gezogen, deren Abstand bei verticaler Aufhängung desselben durch ein Kathetometer bestimmt war. Auch der Abstand der Löcher und Punkte von den nächsten Strichen wurde in gleicher Weise gemessen.

Ausserdem wurde das Stahlband auf einem langen horizontalen Lager ausgebreitet. Auf ein 3,2 cm starkes und 4 m langes Brett war der Länge nach ein zweites 16 cm hohes und 4,2 cm breites, auf seiner oberen Fläche möglichst ebenes Brett aufgeschraubt, auf welchem drei zusammen 4 m lange, 4 cm breite und 0,8 cm dicke Streifen von Spiegelglas mittelst Glaserkitt befestigt waren, sodass sie bei Prüfung mit einer Wasserwage in einer Horizontalebene lagen. Durch von der Seite übergreifende Klammern wurde das Stahlband auf dieser ebenen Bahn der Länge nach ausgespannt. Mittelst einer auf Glas getheilten Scala, welche mit der getheilten Seite auf das Stahlband gelegt wurde, konnte der Abstand der Löcher und Punkte vom nächsten Theilstrich des Bandes bis auf 0,1 mm genau abgelesen werden.[1])

1) Papierstreifen eignen sich für ganz exacte Messungen dieser Art nicht gut, da sie durch Spannung und Belastung gedehnt werden. So verlängerte sich nach Kathetometerbeobachtungen ein durch 266 g belasteter Streifen von Zeichenpapier von 47 mm Breite bei weiterer Belastung mit 1073 g von 604,66 bis 605,02 mm; ein mit Hausenblase gefirnisster, 27 mm breiter Längsstreifen von Pausleinewand (bei den Vorversuchen von Weber und Zöllner gebraucht) von 796,32 bis 797,58 mm.

Zur Controle wurde der Inductor-, bez. Multiplicatorrolle in der Ebene ihrer mittleren Windung ein Kathetometer gegenüber gestellt und das Fernrohr an demselben bei drei je um 60° gedrehten Lagen der Rolle so eingestellt, dass der Horizontalfaden seines Fadenkreuzes gerade die unterste oder oberste Stelle der Windungen tangirte.

Die Kathetometerbestimmungen dürften hier weniger genau sein, als die Messungen mit dem Bandmaass, sowohl wegen der Rauhheiten der Ueberspinnung des Drahtes bei Messung der äusseren Durchmesser der Rollen, als auch weil die Messungen nur an einzelnen Stellen des Querschnittes der Rollen anzustellen waren.

Nach Bestimmungen mit diesen Rollen wurde ihr Draht einzeln auf eine 3—4 m von ihnen entfernte Holzrolle von etwa 1 m Durchmesser, welche mit den Händen gedreht wurde, übergewickelt, wobei die Zahl der Windungen jeder Lage controlirt wurde. Sodann wurden die Rollen neu gewickelt, indem dieselben durch ein kleines eisernes Zahnrad gedreht wurden, welches in das grosse, an ihnen befestigte Zahnrad eingriff und auf einer ihrer Axe parallelen Welle befestigt war. Die Holzrolle wurde von unten durch eine Bremsvorrichtung gepresst, bestehend aus einem Brett, welches gegen ihre Ränder schleifte und an einem 2,5 m langen Balken befestigt war, der sich um eine nahe dem Brett angebrachte Axe drehen konnte und an seinem freien Ende belastet war. Bei gleichförmiger Drehung wurde so der Draht mit möglichst gleichförmiger Spannung auf die Rollen aufgewunden. Beim Beginn war er von dem äussersten Rande des Holzrahmens der einen oder anderen Rolle in einer Nuht direct in radialer Richtung bis auf den Boden desselben geführt und dann herumgelegt. Dabei wurden Keile von Pressspahn zwischen die erste Windung und die Holzwand der Rolle gedrückt, sodass sich der Draht nach einem Umgang ganz allmählich um eine Drahtdicke von der zuerst von ihm berührten Seitenfläche entfernte und ohne scharfe Biegung an die erste Windung anschloss. Der Draht wurde beständig während des Windens beobachtet und jede einzelne Windung mit grosser Sorgfalt von Hrn. Mechanikus Krille so geschoben, dass sie ganz gleichmässig die vorher-

gehende berührte. Auf diese Weise gelang es ohne besondere Pressung, auf die Rollen nebeneinander, statt 66 Windungen deren 67 im Mittel zu bringen. Von der letzten obersten Windung wurde der Draht noch bis zum Ausgangsradius der ersten innersten Windung weitergeführt, mit dem Anfangsende des Drahtes nach Ueberschieben eng anschliessender Kautschukrohre zusammengedreht und dann weiter geführt.

Die Messung der Dimensionen der neu gewickelten Rollen geschah wie oben bei den älteren Rollen angegeben ist.

Aus den gemessenen Dimensionen des Inductors und Multiplicators kann man die von dem Draht des ersteren umspannte Fläche F und das Drehungsmoment D des zweiten ableiten.

Bei der Berechnung der Fläche, welche von den Windungen des Inductors umspannt wird, kann man bei der Grösse seines Radius im Verhältniss zum Querschnitt des Drahtes ohne wesentlichen Fehler annehmen, dass der denselben durchfliessende Strom in der Axe des Drahtes concentrirt ist.[1]) Ist dann der Radius des Holzcylinders, auf welchen der Draht gewickelt ist, gleich r, der äussere Radius der Windungen R, die Drahtdicke d, so sind die Radien der Drahtaxen der innersten und äussersten Windung $r + \frac{1}{2}d$ und $R - \frac{1}{2}d$. Da man ferner annehmen kann, dass die 12 Schichten der Windungen in der Richtung des Radius der Rollen gleichmässig vertheilt sind, so sind danach die Radien der einzelnen derselben:

$$r_\nu = r + \tfrac{1}{2}d + \frac{\nu - 1}{11}(R - r - d).$$

Ist z_ν die Zahl der Windungen auf jeder Schicht, so ist danach die von dem Draht des Inductors umspannte Fläche:

$$\sum_1^{12} f_\nu = \sum_1^{12} 2\pi r_\nu^2 z_\nu.$$

Hierzu kommt dann noch das Flächenstück, welches begrenzt ist durch die zu dem Anfang und dem Ende der Windungen führenden Radien und das zwischen ihnen liegende

1) Vgl. hierüber auch F. Kohlrausch, Wied. Ann. 18. p. 513. 1883.

Drahtstück über der obersten Windung. Ist der Winkel zwischen den Radien α, so ist diese Fläche gleich:

$$\frac{\alpha}{360}(R + \tfrac{1}{2}\delta)^2\pi.$$

Um das Drehungsmoment g der einzelnen Schichten des Multiplicators auf eine in ihrer Mitte liegende Magnetnadel zu berechnen, wurde dieselbe Annahme für die Stromwirkung im Draht gemacht, wie oben für den Inductor, sodass die Schicht gewissermaassen durch einen unendlichen Blechcylinder dargestellt ist, dessen Radius r_ν dem der Mitte jeder Windungsschicht, dessen Breite $2b$ gleich der des Multiplicatorrahmens ist. Dann ist das gesammte Drehungsmoment des Multiplicators:

$$G = \sum_1^{12} g_\nu = \sum_1^{12} \frac{2\pi z_\nu}{\sqrt{r_\nu^2 + b^2}}.$$

Der kleine Fehler, welcher durch die Annahme bedingt wird, dass der Strom gleichmässig den die Drahtwindungen ersetzenden Cylinder bis zu beiden Seiten des Multiplicatorrahmens durchfliesst, liegt ganz innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Die Constanten für die neu gewickelten Rollen ergeben sich hiernach wie folgt:

A. Inductor. Breite $b = 25{,}4$ cm. Aeusserer Umfang mittelst des Bandmaasses:

326,45; 326,46; 326,45. Mittel 326,453 cm,

also äusserer Durchmesser 103,9132 cm.

Aeusserer Durchmesser mittelst des Kathetometers:

103,958; 104,698; 103,962. Mittel 103,986 cm.

Innerer Umfang mittelst des Bandmaasses an 5 Stellen:

302,06; 301,91; 301,81; 302,31; 301,71; Mittel 301,96 cm.,

also innerer Durchmesser gleich 96,1168 cm.

Mittelst des Kathetometers ergab sich derselbe gleich:

96,104; 96,072; 96,060; Mittel 96,079 cm.

Hieraus folgt:

ν	z	r_ν	f
1.	66,728	48,2219	487 468
2.	67,000	48,5465	496 072
3.	67,000	48,8712	502 725
4.	67,000	49,1958	509 428
5.	67,000	49,5205	576 072
6.	67,000	49,8451	522 941
7.	67,000	50,1690	529 797
8.	66,883	50,4944	535 739
9.	67,039	50,8191	543 915
10.	67,056	51,1437	551 027
11.	66,989	51,4644	557 487
12.	67,039	51,7930	564 494
	803,734		6 317 165

Hierzu kommt noch der Flächenraum zwischen den R dien des vom Ende der obersten Windung bis zum An gangspunkt der Windungen reichenden, 0,266 des Umfan der Rolle umfassenden Drahtstücks, sodass die Gesammtza der Windungen 804 ist. Dieser Flächenraum ist 2179 qc also die ganze von den Windungen des Inductors umspann Fläche: $F = 6\,319\,344$ qcm.

B. Multiplicator. Breite $b = 25{,}4$ cm. Aeusserer Um fang mittelst des Bandmaasses:

327,14; 327,18; 327,30; 327,50; Mittel 327,280 cm,

also äusserer Durchmesser 104,166 cm.

Derselbe mittelst des Kathetometers:

104,300; 104,146; 104,172; Mittel 104,206 cm.

Innerer Umfang mittelst des Bandmaasses an 5 Stellen:

301,97; 302,00; 301,99; 301,96; 301,95. Mittel 301,97,

also der innere Durchmesser gleich 96,119 cm.

Mittelst des Kathetometers wurde derselbe an di Stellen gleich:

96,140; 96,110; 96,104. Mittel 96,118 cm

beobachtet. Hieraus folgt:

ν	z	r_ν	g
1.	66,872	48,2231	842 592
2.	67,117	48,5591	840 016
3.	66,794	48,9520	830 758
4.	66,978	49,2312	827 735
5.	66,995	49,5673	822 661
6.	67,016	49,9033	817 711
7.	67,117	50,2393	813 800
8.	66,939	50,5754	806 470
9.	67,077	50,9114	803 214
10.	67,039	51,2477	797 798
11.	66,845	51,5835	790 604
12.	67,000	51,9195	787 598
	803,789		9 780 957

Das Drehungsmoment des 0,211 des Umfanges umfassenden, über der obersten Drahtschicht liegenden Drahtstückes, welches die Windungszahl zu 804 ergänzt, betrug 0,02454, demnach das ganze Drehungsmoment der neu gewundenen Rolle:

$$G = 97{,}83411.$$

Berechnet man das Drehungsmoment der Windungen, indem man annimmt, dass sie den durch ihre Grenzflächen bestimmten Cylinder ganz ausfüllen, so ergibt sich dasselbe gleich 97,85050.[1])

Die Drehungsmomente G sind für eine unendlich kleine Magnetnadel in der Mitte der Multiplicatorrolle berechnet, und sind deshalb wegen der endlichen Länge der Nadel zu corrigiren, deren Magnetismen wegen des relativ grossen mittleren Radius der Rolle in ihren Polen concentrirt gedacht werden können. Ist l der halbe Abstand der Pole, r der Radius einer Windung der Spirale, e der Abstand ihrer Ebene von dem Mittelpunkt der Windungen, so ist G noch zu multipliciren mit:

$$\beta = 1 - \frac{3l^2(4e^2 - r^2)}{4(e^2 + r^2)}.$$

1) In Betreff der Einzelheiten der Ausmessungen der älteren von W. Weber und F. Zöllner verwendeten Drahtrollen verweisen wir auf die frühere Abhandlung, da die Windungen nicht ganz so regelmässig lagen, dass eine durchaus genügende Sicherheit für das Endresultat geboten war. Wir führen deshalb, namentlich zur Vergleichung mit den von obigen Physikern selbst erhaltenen Zahlen, nur folgende Werthe an:

1. Inductor. Flächenraum nach der Neuberechnung 6 228 481 qcm. W. Weber und F. Zöllner hatten denselben nach Ausmessung des Umfanges mit Papierstreifen, welche sich indess bei der Anspannung etwas dehnen (s. p. 246 Anm.) zu 6 222 000 qcm gefunden.

2. Multiplicator. Drehungsmoment 96,36987. Wird dasselbe dem eines massiven Metallcylinders gleich gesetzt, dessen Höhe die Breite b des Multiplicatorrahmens, dessen innerer und äusserer Radius c und $(1 + a)c$ ist, so erhält man, wenn z die Windungszahl der Spirale ist, nach der Formel:

$$G = \frac{2\pi z}{ac} \log\text{nat} \frac{1 + a + \sqrt{(1 + a)^2 + b^2}}{1 + \sqrt{1 + b^2}}$$

$G = 96{,}3492$, während W. Weber und F. Zöllner nach derselben Formel $G = 96{,}4015$ gefunden hatten.

Der Polabstand wurde in üblicher Weise bestimmt, indem die Magnetnadel in ostwestlicher Richtung in verschiedenen Entfernungen e vor dem in einer dämpfenden Kupferhülse schwingenden Magnetspiegel des von mir construirten Galvanometers (in diesem Falle einem Glasspiegel, auf dessen Hinterseite sieben in gleicher Richtung magnetisirte Uhrfedern aufgeklebt waren und der zwischen zwei ihm möglichst genäherten, nahezu planparallelen Glasplatten schwebte) in horizontaler Lage hingelegt wurde. Aus den Ablenkungen α des Magnetspiegels, dem Abstande der Scala von demselben (176,5 cm) und der Höhe (1,75 cm) der Mitte des Spiegels über der mittleren Horizontalebene des Magnetes wurde der Polabstand l in üblicher Weise berechnet. So war:

	1.	2.	3.	4.
l =	270,79	300,41	450,87	500,65
α =	464,55	336,47	89,46	71,70

woraus sich berechnet nach den Beobachtungen:

	1 und 4.	2 und 4.	1 und 3.
l =	22,56	21,00	20,15

Werden hiernach die Drehungsmomente der in der Mitte liegenden obersten und untersten Windung so wie der am weitesten rechts und links von der Mitte liegenden Windungen in der obersten und untersten Schicht berechnet, so ergeben sich die Werthe:

β = 1,000 919 8; 1,000 850 1; 1,001 457 4; 1,001 255 3;
im Mittel β = 1,001 042.

2) Abstand der Scala am Fernrohr von dem im Galvanometer hängenden Spiegel des Magnetsystems. Diese Messung wurde der Controle wegen wiederum in doppelter Weise ausgeführt, einmal direct, sodann vermittelst eines Theodolits.

Bei der directen Messung wurde vor der Scala und dem Objectiv des Fernrohres über derselben ein Loth in der Weise aufgehängt, dass es, beim Hindurchvisiren durch den das Magnetsystem im Galvanometer tragenden Coconfaden auf den Nullpunkt der Scala mittelst eines zweiten hinter

dem Galvanometer aufgestellten Fernrohres, in die Ebene des Coconfadens und des Nullstriches der Scala bez. der Axe des Fernrohres fiel. Der Abstand dieses Lothes von der Scala wurde durch einen horizontal gestellten Elfenbeinmaassstab direct gemessen. Sodann wurde der Horizontalabstand des Lothes von dem Spiegel des Magnetsystems bestimmt. Hierzu diente die bereits p. 246 beschriebene, mit Glasstreifen belegte Bank, auf welche das Stahlband festgeschraubt war. Sie wurde mittelst einer Libelle zwischen dem Loth und dem Spiegel genau horizontal gestellt. Auf ihre Enden wurden Schlitten geschoben, welche vorn zugespitzte, 20 cm lange Elfenbeinmaassstäbe trugen. Die Bank wurde so hingestellt, dass die Spitzen derselben beim Vorschieben das Loth und die Mitte des Spiegels trafen. Dann wurden die Stellungen der hinteren Enden der Maassstäbe auf dem Stahlband durch feine, mit einer Stahlschneide eingeritzte Linien verzeichnet und deren Abstände von den nächsten Theilstrichen gemessen.

Zur Messung des Abstandes von Spiegel und Scala mittelst des Theodolits wurde wiederum ein Fernrohr hinter dem Galvanometer so eingestellt, dass die Ebene des das Magnetsystem tragenden Coconfadens und des Nullpunktes der Scala durch seine Axe hindurchging. Sodann wurden zwischen der Galvanometerrolle und Scala in derselben Ebene im Abstand von etwa 120 cm zwei Lothe aufgehängt. Gegen dieselben wurde genau bis zur Berührung die sorgfältig horizontirte Scala des zweiten Beobachtungsfernrohres als Hülfsscala geschoben und nun durch einen vor der Scala befindlichen, vorher richtig eingestellten Theodolit auf einzelne Punkte der Hülfsscala, auf den Nullpunkt der Theilung der Fernrohrscala und einen in der Mitte des Spiegels bezeichneten Punkt visirt. Dabei wurde über die Mitte des Objectivs des Theodolits ein Loth gehängt, und die Einstellung desselben bestimmt, bei welcher das Spiegelbild des Lothes gerade in der Hülfsscala gesehen wurde, welche hierbei auf der durch die Axe des Theodolitenfernrohres gelegten Verticalebene senkrecht stand Diese Einstellung wurde als Nullstellung des Theodolits angenommen.

Hiernach wurde bei Aufstellung der neu gewickelten

Spiralen der Abstand der Vorderfläche des Magnetspiegels im Galvanometer von der Fernrohrscala gefunden:

1) mittelst des Bandmaasses 432,07; 432,18 cm;
2) mittelst des Theodolits [1]) 431,81 cm,

also im Mittel 432,02 cm.

Nach Addition von 0,16 cm als $^2/_3$ der Spiegeldicke und Subtraction von 0,063 cm als $^1/_3$ der Dicke des Deckglases ergibt sich der in Berechnung zu ziehende Abstand gleich

432,12 cm.

3) Messung der Schwingungsdauer und des logarithmischen Decrementes des Magnetsystems im Galvanometer oder Inductor. Das Magnetsystem wurde durch rechtzeitige Bewegung des Beruhigungsmagnets in Schwingungen versetzt und die Ausschläge nach beiden Seiten wurden während etwa 20 Schwingungen notirt. Zugleich wurden die Durchgänge der im Spiegel am Magnet reflectirten Scalentheile 0, ± 100, ± 200, ± 300 durch das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres mittelst eines Chronographen von Hipp registrirt. Die Zeichen, welche durch eine Uhr mit Secundenpendel mit Krille'schem Unterbrecher (in welchem ein feines Glimmerblatt einen die Leitung vermittelnden Quecksilbertropfen zwischen zwei feinen, horizontal einander gegenüber liegenden Oeffnungen durchschneidet) auf dem Papierstreifen des Chronographen angegeben werden, haben einen Abstand von etwa 10 mm, sodass sich vierzigstel Secunden mit Hülfe einer mit ihrer Theilung auf den Papierstreifen aufgelegten Glasscala bequem schätzen lassen.

Die Uhr wurde von Zeit zu Zeit mit der Normaluhr der Leipziger Sternwarte verglichen und die übrigens für die vorliegenden Zwecke sehr geringfügigen Abweichungen vom richtigen Gange (15—16 Secunden in 24 Stunden) wurden in Rechnung gezogen.

Durch directe Versuche wurde nachgewiesen, dass die Electromagnete des Chronographen weder die Einstellung, noch die Schwingungsdauer des Magnetsystems irgend merklich beeinflussten.

1) In Bezug auf die Einzelmessungen mittelst des Theodolits verweisen wir auf die Abhandlung in den Abh. d. Berl. Acad.

Die Schwingungsdauer im Galvanometer wurde erst beobachtet, nachdem das Magnetsystem etwa 12 Stunden darin aufgehängt und während dieser Zeit wiederholt in Schwingungen versetzt war, da unmittelbar nach dem Einhängen sich die Elasticität und namentlich die elastische Nachwirkung der Coconfäden noch zu sehr änderte. Deshalb konnte auch nach dem Umhängen des Magnetsystems in den Inductor, welches unmittelbar nach den Inductionsbeobachtungen, bezw. der Bestimmung der Schwingungsdauer T_g im Galvanometer erfolgte, die Ablesung der Schwingungen daselbst nicht sofort sichere Resultate für die Schwingungsdauer T_i im Inductor ergeben, vielmehr musste dazu ebenfalls eine längere Zeit gewartet werden.

Wenn sich nun auch die erdmagnetische Horizontalintensität innerhalb dieser Zeit nicht bedeutend veränderte, so war es doch sehr wünschenswerth, durch unmittelbar aufeinanderfolgende Beobachtungen das Verhältniss H_g/H_i der Intensitäten des Erdmagnetismus am Orte des Galvanometers und des Inductors controliren zu können. Hierzu diente in vortrefflicher Weise mit geringen constructiven Abänderungen[1]) das Variometer von F. Kohlrausch.

Da in der Umgebung des Beobachtungslocals grössere Eisenmassen nicht vorhanden waren und kleinere nicht bewegt wurden, blieb das Verhältniss der erdmagnetischen Horizontalintensität H_g/H_i am Galvanometer und Inductor während längerer Zeit sehr nahe das gleiche.

Aus diesem Verhältniss folgt das Verhältniss der Schwingungsdauern T_g und T_i, zunächst ohne Einfluss der Dämpfung. Ist T_g direct beobachtet, so wird:

$$T_i^2 = T_g^2 \frac{H_g}{H_i}.$$

Die direct beobachteten Schwingungsdauern bedürfen noch einer zwiefachen Correction, einmal für das logarithmische Decrement, sodann für die Schwingungsweite.

Ist T_λ die beobachtete Schwingungsdauer unter Einfluss

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 19. p. 130 1883; vgl. die Originalabhandlung.

der Dämpfung, λ das logarithmische Decrement, so ist die Schwingungsdauer T ohne jenen Einfluss:

$$T = T_1 \sqrt{\frac{\pi^2}{\pi^2 + \lambda^2}}.$$

Bei den verschiedenen Versuchsreihen war λ etwa gleich 0,007. Demnach ist diese Correction ganz zu vernachlässigen.

Ist ferner bei der Schwingungsweite α die Schwingungsdauer gleich T, so ist sie für unendlich kleine Bogen:

$$T_0 = T\,(1 - \tfrac{1}{4}\sin^2\tfrac{1}{4}\alpha).$$

Der grösste Ausschlag bei Bestimmung der Schwingungsdauern betrug allerhöchstens 60 cm bei einem Abstand der Scala vom Spiegel von etwa 432 cm. Danach ist das Maximum des Ausschlagswinkels $3^0\,57'\,18''$, also $\frac{1}{4}\sin^2\frac{1}{4}\alpha = 7{,}440 \cdot 10^{-5}$. Auch dieser Werth liegt ganz innerhalb der sonstigen Beobachtungsfehler.

4) Bestimmung der Torsion des Aufhängefadens. Die Bestimmung der Torsionscoëfficienten ζ geschah in üblicher Weise, indem der die Fäden mit dem Magnetsystem tragende Kopf um eine bestimmte Anzahl Grade ψ nach rechts und nach links gedreht und die entsprechenden Ablenkungen ψ_1 des Magnetsystems beobachtet wurden.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

IV. *Ueber das allgemeine Windsystem der Erde; von Werner von Siemens.*

(Aus den Sitzungsber. der Königl. Preuss. Acad. der Wiss. zu Berlin; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Hr. A. Sprung hat im Maiheft der Meteorologischen Zeitschrift unter dem Titel: „Ueber die Theorien des allgemeinen Windsystems der Erde u. s. w." eine vergleichende Kritik der in meiner Mittheilung an die Akademie vom 4. März 1886: „Ueber die Erhaltung der Kraft im Luftmeere der Erde" aufgestellten Berechnung der Richtung und Stärke der allgemeinen Luftströmung mit der älteren Ferrel'schen Theorie gebracht, welche mich zu einigen Bemerkungen veranlasst. Diese sollen nicht die, zum Theil ganz zutreffenden, Einwendungen des Hrn. Sprung gegen die strenge Gültigkeit meiner Rechnungsresultate, sondern die Annahme zurückweisen, dass ich, in gleicher Weise wie Ferrel, den Versuch gemacht hätte: „auf theoretische Berechnungen eine Theorie des allgemeinen Windsystems der Erde aufzubauen". Ganz abgesehen davon, dass ich mich in der mathematischen Technik dafür nicht stark genug fühle, halte ich diesen Weg auch für durchaus ungeeignet. Ein so ausserordentlich complicirtes Problem, wie das des allgemeinen Windsystems, lässt sich unmöglich rückwärts auf Grund mathematischer Berechnungen construiren. Es fehlt dazu bisher die einfache, alle Erscheinungen beherrschende Grundlage. Ich habe in meinen Betrachtungen „über die Erhaltung der Kraft im Luftmeere der Erde" zunächst versucht, die Kräfte festzustellen, welche die Luftbewegung hervorrufen, erhalten und hemmen, und demnächst gesucht, die durch ihr Zusammenwirken verursachte allgemeine Luftbewegung nach Richtung und Grösse durch Rechnung zu bestimmen. Es ist daher nicht richtig, dass ich: „in gleicher Weise, wie früher Ferrel, durch Rechnung einen Urzustand der atmosphärischen Bewegung nachweisen wollte", um denselben demnächst meinen weiteren Speculationen zu Grunde zu legen. Ebensowenig richtig ist es, dass ich bei meinen Rechnungen von der Hemmung der Luftbewegung durch Reibung ganz abgesehen hätte. Die von

Hrn. Sprung sehr treffend als „Grundcirculation" bezeichnete meridionale Luftströmung, auf der meine Theorie des allgemeinen Windsystems begründet ist, beruht ja gerade auf dem Gleichgewicht zwischen der Beschleunigung der Luft im äquatorialen Auftriebe infolge der Ueberhitzung der untersten Luftschichten der heissen Zone durch Sonnenstrahlung und den Kraftverlusten, welche die bewegte Luft auf ihrem Kreislaufe zu erleiden hat. Die Mischung der Luftmassen, welche ohne eine „Grundcirculation" mit der Geschwindigkeit der Erdoberfläche, auf welcher sie ruhen, rotiren müssten, ist durch dieselbe im Laufe der Jahrtausende erfolgt. Ich gebrauchte das mathematische Bild der plötzlichen reibungslosen Mischung der Luftschichten aller Breiten nur, um diesen seit der Urzeit schon vorhandenen Bewegungszustand in einfacher Weise nach Richtung und Grösse zu bestimmen. Ferrel geht nicht, wie ich, von einer Grundcirculation aus, welche die mit ihrer Breitengeschwindigkeit rotirenden Luftschichten fortlaufend austauscht und dadurch allmählich mischt, sondern lässt diese Mischung durch eine, nicht näher motivirte, reibungslose Verschiebung der rotirenden Luftringe verschiedener Breiten in meridionalem Sinne bewirken. Es ist dies im wesentlichen dieselbe Rechnungsgrundlage, wie die meinem Mischungsbilde zu Grunde liegende, und Ferrel kommt daher auch zu demselben Rechnungsresultate, wie ich, soweit es die Richtung der Windströmungen betrifft. Dagegen besteht eine wesentliche Verschiedenheit in unseren Angaben über die relativen Windstärken nördlich und südlich der 35. Breitengrade. Der Annahme des Hrn. Sprung, dass keine der beiden Theorien als vollkommen correct zu betrachten sei, pflichte ich vollständig bei. Ich habe die meinige nie anders als eine erste Annäherung an die Wahrheit betrachtet. Ich habe in diesem Sinne auf die Rechnung complicirende Einflüsse, wie die nach den Polen hin abnehmende Temperatur und das nicht Zusammenfallen der Richtung der Centrifugalkraft mit der der Schwerkraft, ausser Betracht gelassen. Letztere Thatsache, deren Wirkung auch aus der Betrachtung hervorgeht, dass die in höherer Breite rotirende Luftmasse überall die Tendenz haben muss, sich in grössten

Kreisen fortzubewegen, also dem Aequator zuzustreben, würde eine Abnahme des Luftdruckes mit Annäherung an die Pole bewirken und müsste dadurch das Resultat der Mischungsrechnung wesentlich beeinträchtigen, wenn diese Tendenz nicht durch andere Kräfte, welche die entgegengesetzte Wirkung haben, compensirt würde. Es sind aber nicht diese, sondern andere Annahmen principieller Natur, welche zwischen beiden Auffassungen einen sehr wesentlichen Unterschied bedingen und die zu ganz abweichenden Resultaten führen. Einmal ist dies die Annahme Ferrel's, dass der sogenannte Flächensatz in der Form der Erhaltung des Rotationsmomentes bei der Verschiebung der mit der Erdoberfläche rotirenden Luft im meridionalen Sinne zur Geltung käme. Ich kann dem nicht beipflichten, muss im Gegensatz entschieden bestreiten, dass die Erhaltung des Rotationsmomentes bei der Luftbewegung Platz greift.

Das der Astronomie entnommene Flächengesetz besagt, dass eine Masse, welche sich frei um eine andere bewegt, in gleichen Zeiten gleiche Flächen umschreibt. Es geschieht dies infolge der Beschleunigung der rotirenden Masse bei der Annäherung an den Anziehungsmittelpunkt der feststehenden Masse und der Verzögerung derselben bei eintretender Entfernung von demselben. Die durch Beschleunigung erlangte grössere Geschwindigkeit hat die Beschreibung eines grösseren Bogens in der Zeiteinheit zur Folge und führt dadurch zum Flächengesetz. Nach Ferrel müsste nun eine in irgend einer Breite mit der Erdoberfläche rotirende Luftmenge bei einer Verschiebung im meridionalen Sinne nicht, wie ich es annahm, mit unveränderter absoluter Geschwindigkeit, also unter Beibehaltung ihrer lebendigen Kraft, ihren Weg fortsetzen, sondern ihr Rotationsmoment müsste constant bleiben — was einer bedeutenden Geschwindigkeitsänderung entspricht. Damit das Rotationsmoment constant bleiben kann — was der Fall ist, wenn die lineare Geschwindigkeit des rotirenden Körpers sich derart ändert, dass in gleichen Zeiten gleiche Flächen von ihm umkreist werden — muss also eine bedeutende Arbeitskraft aufgewendet werden, um die Geschwindigkeitsänderung der trägen Luftmasse hervorzubringen. Es fehlt aber die Kraft gänz-

lich, welche diese Arbeit leisten könnte. Wenn man den Rotationsradius einer rotirenden festen Masse verkürzt, so muss die Kraft, welche die Verkürzung bewirkt, die Centrifugalkraft überwinden. Die Summe der Producte aller überwundenen Centrifugalkräfte mit den zurückgelegten Wegen gibt die zur Beschleunigung der rotirenden Masse aufgewendete Arbeit, und diese reicht gerade hin, um das Flächengesetz aufrecht, d. i. also hier das Rotationsmoment constant zu erhalten. Bei der Bewegung der Luft auf der Erdoberfläche sind aber gar keine analogen Verhältnisse vorhanden. Auf der Erdoberfläche findet bei tangentialer Verschiebung keine Aenderung der Schwerkraft und keine Beschleunigung der verschobenen Masse durch die Gravitation statt. Ebensowenig lässt sich erkennen, wodurch ein Druck benachbarter Luftschichten auf die zu verschiebenden entstehen sollte, welcher die gewaltige Beschleunigungsarbeit, die die Erhaltung des Rotationsmomentes verlangt, zu leisten im Stande wäre! Eine Verschiebung der ganzen Luftmasse eines rotirenden Ringes in meridionalem Sinne ist übrigens gar nicht ausführbar, da der Rauminhalt eines solchen Ringes von gegebener Dicke sich mit dem Cosinus der Breite verändert. Es muss also bei einer polaren Verschiebung ein entsprechender Theil der Ringmasse zurückbleiben, bez. zum Aequator zurückkehren. Aber auch für den wirklich in polarer Richtung verschobenen Theil des Luftringes ist gar kein physikalischer Grund zu finden, warum die Erhaltung des Rotationsmomentes bei den Luftströmungen angenommen werden müsste. Es würde im Gegentheil diese Annahme zu den grössten Widersprüchen und Discontinuitäten führen. Denn in dem angenommenen Urzustande, in welchem noch keine meridionale Luftströmung stattfand, von dem Ferrel sowohl wie ich ausgegangen sind, rotirte die Luft jeder Breite mit der Geschwindigkeit des Bodens, auf dem sie ruhte. Die Geschwindigkeit der Luftmasse nahm daher mit dem Cosinus der Breite ab. Dies Verhältniss hätte sich nun nach Ferrel mit dem Eintritt meridionaler Luftströmung nicht nur umkehren müssen, es hätte anstatt der Abnahme sogar eine Zunahme der Bewegungsgeschwindigkeit der Luft in noch weit höherem Verhältniss eintreten müssen, wenn

das Rotationsmoment der Luft constant bleiben sollte. Warum dasselbe aber constant bleiben muss und welche Kräfte dann diese gewaltige Vergrösserung der in der rotirenden Luftmasse aufgespeicherten lebendigen Kraft herbeiführen konnten, bleibt gleich unfassbar.[1])

Auch mit einer anderen Annahme Ferrel's kann ich mich nicht einverstanden erklären. Es ist die, dass auf geneigten Flächen gleichen Lufdruckes ein Hinabgleiten der überlagernden Luftschichten stattfinden könnte. Auf isobaren geneigten Flächen findet ebensowenig wie auf Niveauflächen ein Antrieb zu tangentialer Verschiebung statt. Dass eine solche Verschiebung überhaupt nicht bestehen könnte, ergibt sich auch schon aus der Betrachtung, dass ein niedergehender Luftstrom, falls er wirklich einträte, sogleich eine Druckänderung herbeiführen, mithin das Druckgleichgewicht stören und sofort einen Rückstrom veranlassen müsste. Es folgt hieraus, dass eine stetig fortschreitende Erwärmung der Atmosphäre, wie sie in Wirklichkeit — von Störungen abgesehen — von den polaren Gegenden ab bis zum Aequator hin stattfindet, noch keinen Grund für meridionale Luftströmungen bildet, wie auch Dove es annahm. Es lassen sich durch eine solche ungleich erwärmte Atmosphäre in allen Höhenlagen isobare Flächen legen, die vom Aequator bis zu den Polen reichen und auf welchen keine freiwillige Luftbewegung eintreten kann. Trotz grosser Verdünnung oder „Auflockerung" der Luft durch die Wärme der äqua-

1) Ich muss daher die Erklärung des Hrn. Dr. Sprung, „dass meine Annahme der constanten Rotationsgeschwindigkeit der Luft derselbe, allerdings nahe liegende, Irrthum wäre, welcher die ganze Hadley-Dove'sche Auffassung vom Einflusse der Erdrotation auf die Luftbewegungen beherrschte", entschieden zurückweisen. Hr. Dr. Sprung führt ganz mit Unrecht als Stütze für diesen Ausspruch die Abhandlung von Helmholtz's „Ueber atmosphärische Bewegungen" an. v. Helmholtz hat in dieser mathematischen Untersuchung den hypothetischen Fall behandelt: „Wenn wir uns einen rotirenden Luftring denken, dessen Axe mit der Erdaxe zusammenfällt und der durch den Druck der benachbarten ähnlichen Ringe bald mehr nördlich, bald mehr südlich geschoben wird, so muss nach dem bekannten allgemeinen mechanischen Princip das Rotationsmoment constant bleiben." Das ist ja unzweifelhaft richtig, da in diesem angenommenen Falle der Druck der benachbarten Ringe die Beschleunigungsarbeit leistet. Die vorliegende Frage ist aber eben die, ob Kräfte nachzuweisen sind, welche diesen Verschiebungsdruck bewirken?

torialen Zonen würde die Atmosphäre daher in Ruhe bleiben, wenn keine Störung des indifferenten Gleichgewichtes in irgend einem Theile derselben stattfände. Das indifferente Gleichgewicht mit der ihm zugehörigen adiabatischen Temperaturscala ist der wahre Zustand des Gleichgewichtes und der relativen Ruhe der Atmosphäre. Dasselbe besagt, dass — abgesehen von aller Reibung — kein Arbeitsaufwand erfordert wird, um eine Luftmasse aus einer Höhenlage in eine andere zu bringen, das heisst also hier, dass die bei der arbeitenden Ausdehnung der Luft verbrauchte Energie im Wärmeverluste derselben durch Abkühlung ihr Aequivalent findet und umgekehrt. Die allgemeine Herrschaft des indifferenten Gleichgewichtes in der Atmosphäre ist daher der Zustand der relativen Ruhe desselben, und jede Störung dieses Gleichgewichtes tritt als Kraftansammlung auf mit der Tendenz, durch Luftbewegungen die Herrschaft des indifferenten Gleichgewichtes wieder herzustellen. Der Grund dieser Störungen ist ausschliesslich in der ungleichen Erwärmung der Luftschichten durch die Sonnenstrahlen, sowie in der ungleichen Abkühlung derselben durch die Ausstrahlung der Wärme in's Weltall zu suchen. Die Sonnenstrahlen erwärmen vorzugsweise den Erdboden und durch ihn die ihm zunächst liegenden tieferen Luftschichten. Der hierdurch bewirkte Temperaturüberschuss über die adiabatische Bodentemperatur, welche der mittleren Erwärmung der ganzen überlagernden Luftsäule entspricht, bildet eine Ansammlung freier Energie, gleichsam eine gespannte Feder, welche sich nur dadurch wieder ausgleichen kann, dass das gestörte indifferente Gleichgewicht durch Ausbreitung des vorhandenen Temperaturüberschusses der tiefsten Schichten auf sämmtliche überlagernde Luftschichten bewirkt wird. Dies kann praktisch nur durch Luftströmung geschehen. Bei localer Begrenzung der Ueberhitzung wird sich irgendwo an local begünstigter Stelle eine Erhebung der überhitzten Luft herausbilden, welche dann an Höhe schnell zunimmt, da der Auftrieb proportional der Höhe des so gebildeten natürlichen Schornsteins wächst. Dieser Schornstein unterscheidet sich aber ausser seiner Höhe von den gebräuchlichen wesentlich dadurch, dass er elastische Wände hat und dass

Druck und Dichtigkeit der Luftschichten innerhalb wie ausserhalb derselben mit der Höhe abnimmt. Es muss also die Luftgeschwindigkeit während des Auftriebes im umgekehrten Verhältnisse der Dichtigkeit zunehmen, da ja in jedem Zeitabschnitte gleich viel Luftmasse durch alle Querschnitte des Schornsteins strömen muss. Da bei der geringen Höhe der Atmosphäre im Vergleich mit dem Erdradius keine in Betracht kommende Zunahme des Raumes mit der Höhe innerhalb derselben stattfindet, so muss ganz allgemein die Geschwindigkeit der Luftströmungen beim Auf- und Niedergehen mit dem örtlich herrschenden Luftdrucke zu- und abnehmen. Es wird daher auch beim Auftriebe der Luft ein grösserer Theil der in ihr angesammelten Sonnenenergie in lebendige Kraft bewegter Luftmasse verwandelt, wie ohne eine solche Beschleunigung der Fall sein würde. Bei dem Auftriebe local begrenzter, am Boden überhitzter Luft wird das Endresultat ein localer Auftrieb mit beschleunigter Geschwindigkeit bis in die höheren und höchsten Luftregionen und gleichzeitig ein Niedergang der den Aufstrom umgebenden Luftschichten mit während des Niederganges verminderter Geschwindigkeit und schliesslich eine Ausbreitung der das Gleichgewicht störenden Wärmeansammlung am Erdboden auf sämmtliche überlagernde Luftschichten unter Wiederherstellung des gestörten indifferenten Gleichgewichtes dieses Theiles der Atmosphäre sein.

Im wesentlichen ebenso, aber in der äusseren Erscheinung ganz verschieden tritt diese Ausgleichung der Störung des indifferenten Gleichgewichtes durch Sonnenstrahlung auf, wenn sich die Ueberhitzung der dem Boden benachbarten Luftschichten auf ganze Erdzonen ausdehnt. Dann kann der Auftrieb kein local begrenzter mehr sein, sondern er muss die ganze heisse Zone systematisch umfassen. Er kann auch nicht mehr zeitlich begrenzt sein, sondern der Ausgleich muss ebenso wie die Störungsursache unbegrenzt fortdauern. Es muss sich mithin ein die ganze Atmosphäre umfassendes Strömungssystem herausbilden, welches schliesslich die Aufgabe erfüllt, die Ueberhitzung der dem Boden benachbarten Luftschichten der heissen Zone continuirlich der gesammten Atmosphäre in allen Höhenschichten und Breiten zuzuführen

und dadurch das in der heissen Zone gestörte indifferente Gleichgewicht durch fortlaufende Luftströmungen wiederherzustellen. Wenn man unter Berücksichtigung des Umstandes, dass sich Strömungsbahnen nicht schneiden können, ferner des Umstandes, dass die Stromgeschwindigkeit eines aufsteigenden Stromes mit der Höhe, umgekehrt proportional dem daselbst herrschenden Luftdrucke, zunehmen muss, und endlich des Umstandes, dass die Luft die einmal erhaltene Geschwindigkeit so lange unverändert beibehalten muss, bis sie durch Reibung, Mischung oder Compressionsarbeit aufgezehrt ist, die möglichen Strömungsbahnen construirt, so gelangt man mit Nothwendigkeit zu dem von mir angenommenen Windsysteme, welches wesentlich auf dem Beharrungsvermögen der durch den äquatorialen Auftrieb in beschleunigte Bewegung gesetzten überhitzten Luft aufgebaut ist. Dies Beharrungsvermögen treibt nicht nur die beschleunigt aufgestiegene Luft in den höheren Luftschichten den Polen zu, es ist auch die Ursache der Rückkehr derselben in den niederen Luftschichten zum Aequator.

Es würde mich über den beschränkten Rahmen dieser Mittheilung hinausführen, wollte ich auf eine nähere Erörterung dieser Trägheitswirkungen dieser Luftmasse, sowie auf den dieselben vielfach modificirenden Einfluss des Wasserdampfes eingehen. Es sei mir aber gestattet, noch einige Worte über die Entstehung der grossen localen Kraftansammlungen, wie sie im Maximum und Minimum des Luftdrucks ihren Ausdruck finden, hinzuzufügen. Die Summe des Luftdrucks aller Theile der Erdoberfläche muss eine Constante sein, da diese Snmme das Gewicht der unveränderlichen Gesammtmasse der Luft darstellt. Einer localen Verminderung des Luftdruckes muss daher nothwendig immer eine gleichzeitige Druckvermehrung an anderen Orten gegenüberstehen. Es ist offenbar unthunlich, die Ursache des Entstehens der Maxima und Minima in localen Zuständen der Atmosphäre zu suchen. Dieselben werden häufig durch das Barometer schon angekündigt, bevor irgend eine Veränderung in der Beschaffenheit der Atmosphäre am Erdboden hervorgetreten ist. Nur pflegen häufig leichte Wolkenstriche eine eingetretene Aenderung in den höheren Luftschichten

zu verrathen. Ich habe daher auch schon in meinem Aufsatze „Ueber die Erhaltung der Kraft im Luftmeer der Erde" den Entstehungsgrund der Maxima und Minima in die oberen Luftschichten verlegt. In diesen finden fortwährende Aenderungen der Temperatur und Bewegungsgeschwindigkeit der Luft statt, welche von dem Orte des Aufstieges der Luft, d. i. von ihrer Temperatur und ihrem Wassergehalte vor dem Aufstiege, herrühren. Wenn kein Wechsel der Jahreszeiten stattfände, so würde wahrscheinlich auch in den Strömungen der Luft in den höheren Schichten eine grosse Regelmässigkeit obwalten, die dann auch den Witterungsverhältnissen eine gewisse Folgerichtigkeit geben würde, die bisher nicht zu erkennen ist. Wir können bisher nicht beurtheilen, woher die Luft stammt, die auf irgend einer Stelle der Erdoberfläche augenblicklich in den höheren Luftschichten polwärts strömt. Von dem Orte des Aufstiegs und der Jahreszeit wird es aber abhängen, welche Temperatur und Geschwindigkeit diese Luft besitzt. Denn da der Wärmeverbrauch beim Aufstiege der Luft, also bei der arbeitenden Ausdehnung derselben, ganz vom Grade der eingetretenen Verdünnung, also von der Höhe des Aufstiegs, abhängt, so wird bei warmer wie bei kalter Luft nahe dieselbe Temperaturverminderung stattfinden. Es muss also ein Wärmeüberschuss, den die Luft vor dem Auftriebe besitzt, der durch denselben verdünnten und abgekühlten Luft erhalten bleiben. Es müssen daher in allen Atmosphärenhöhen Temperaturdifferenzen vom Betrage der auf der Erdoberfläche vorhandenen auftreten. Aus diesem Grunde wird im allgemeinen der Zustand der Atmosphäre nicht der des labilen Gleichgewichtes, sondern ein sogenannter stabiler sein, da die höheren Luftschichten wegen ihrer äquatorialen Provenienz durchschnittlich wärmer und leichter sein werden, als es die adiabatische Temperaturscala des Ortes verlangt, über welchem sie sich befinden. Je höher der Temperaturüberschuss der Luft vor ihrem Aufstiege war und je mehr Wasserdampf sie dabei enthielt, desto grösser muss aber auch die Geschwindigkeit werden, welche sie beim Aufstiege gewinnt. Es müssen also in den höheren Luftschichten der mittleren und höheren Breiten

relativ warme und dadurch leichte Luftströme grosser Geschwindigkeit mit kälteren und langsamer strömenden abwechseln. Ein solcher Luftstrom relativ leichter und warmer Luft, welcher den oberen noch lufterfüllten Raum ganz oder theilweise einnimmt, stört nun aber seinerseits das indifferente Gleichgewicht der tiefer liegenden Luftschichten. An der Berührungsgrenze der Schichten muss die tiefere, relativ ruhige Luft unter zu grossem Drucke stehen. Sie muss sich also ausdehnen und von der über sie schnell fortströmenden leichteren Luft mit fortgerissen werden. Wie von Helmholtz nachgewiesen hat, muss diese Fortführung unter Wellenbildung mit grosser Energie von Statten gehen. Die Folge muss also eine Ausdehnung und Aufströmung der unteren Luftmenge sein, welche so lange fortdauern muss, bis das durch den Minderdruck der oberen Luftschichten gestörte indifferente Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Der umgekehrte Fall wird eintreten, wenn der Luftdruck der oberen Schichten sich durch Abkühlung und Anstauung infolge der Verengung des Strombettes mit wachsender Breite über das ihrer Höhenlage zukommende Maass vergrössert. Dann wird ein Hinabsinken der Grenzschichten eintreten, wodurch eine Verdichtung der unteren Luftschichten mit entsprechender Druckvermehrung stattfindet. In beiden Fällen muss schliesslich das gestörte indifferente Gleichgewicht dadurch wieder hergestellt werden, dass die unterhalb der Störungsquelle liegenden Luftschichten durch auf- oder niederwärts gehende Ströme soviel Luftmenge abgeben oder aufnehmen, bis der Zustand des indifferenten Gleichgewichtes in der ganzen Höhe der Atmosphäre wieder hergestellt ist. Um dies zu bewirken, muss zunächst der Luftdruck der unteren Schichten sich so lange vergrössern oder vermindern, bis derselbe sich der Druckscala des indifferenten Gleichgewichtes der störenden oberen Luftschichten angepasst hat. Es heisst das, dass der Druck am Erdboden sich mit der Druckänderung in der Höhe seinerseits proportional ändern muss — wodurch die überraschende Grösse der an der Erdoberfläche beobachteten Luftdruckänderungen ihre vollständige Erklärung findet. Diese Aenderung des Zustandes der unteren Luftschichten wird auch nach diesem

Ausgleiche noch so lange fortdauern, als die Ursache der Störung in den oberen Luftschichten andauert. Bis dahin müssen Luftdruckminima mit aufsteigenden Luftströmen oder Luftdruckmaxima mit niedergehender Luftbewegung andauern und die Atmosphäre in weiterer Umgebung in wirbelnde Bewegung setzen. Erst wenn die Luftströmung in den höheren Schichten der Atmosphäre wieder normale Verhältnisse angenommen hat, wird wieder mittlerer Barometerstand und relative Luftruhe am Erdboden herrschen.

Die Theorie des allgemeinen Windsystems lässt sich hiernach in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Alle Luftbewegungen beruhen auf Störungen des indifferenten Gleichgewichtszustandes der Atmosphäre und erfüllen den Zweck der Wiederherstellung desselben.

2. Diese Störungen werden bewirkt: durch Ueberhitzung der dem Erdboden zunächst liegenden Luftschichten durch Sonnenstrahlung, durch unsymmetrische Abkühlung der höheren Luftschichten durch Ausstrahlung und durch Anstauungen bewegter Luftmassen beim Auftreten von Strömungshindernissen.

3. Die Störungen werden ausgeglichen durch aufsteigende Luftströmungen, bei welchen eine derartige Beschleunigung eintritt, dass die Zunahme der Luftgeschwindigkeit der Abnahme des Luftdruckes proportional ist.

4. Den Aufströmungen entsprechen gleich grosse Niederströmungen, bei welchen eine der Beschleunigung beim Aufstrome entsprechende Verminderung der Luftgeschwindigkeit stattfindet.

5. Ist das Gebiet der eingetretenen Ueberhitzung der unteren Luftschichten ein örtlich begrenztes, so findet ein localer Aufstrom statt, der bis in die höchsten Luftregionen reicht und die Erscheinung von Wirbelsäulen mit im Innern spiralförmig aufsteigenden, ausserhalb in gleich gerichteten Spiralwindungen niedergehenden Luftströmen darbietet. Das Resultat dieser Wirbelströmungen ist Ausbreitung des Wärmeüberflusses der unteren Schichten, durch welche das adiabatische Gleichgewicht gestört wurde, auf die ganze überlagernde Luftsäule, die an der Wirbelbewegung Theil nahm.

6. Falls das Gebiet der Störung des indifferenten (oder des adiabatischen) Gleichgewichtes sehr ausgedehnt ist, also z. B. die ganze heisse Zone umfasst, so kann die Temperaturausgleichung nicht mehr durch locale aufgehende Wirbelströmungen erfolgen. Es müssen sich denn Wirbelströmungen bilden, welche die ganze Atmosphäre umfassen. Es gelten für dieselben die für locale Wirbel aufgestellten Bedingungen des beschleunigten Aufstieges der Luft und des verzögerten Niederganges, derart, dass die durch Wärmearbeit entstandene Geschwindigkeit der Luftbewegung in den verschiedenen Höhenlagen annähernd dem dort herrschenden Luftdrucke umgekehrt proportional ist.

7. Da das ganze Luftmeer infolge der stetigen durch Wärmearbeit hervorgerufenen und erhaltenen meridionalen Strömung annähernd in allen Breiten mit derselben absoluten Geschwindigkeit rotiren muss, so combiniren sich die durch Ueberhitzung erzeugten meridionalen Strömungen mit den terrestrischen zu dem grossen, die ganze Erde umfassenden Luftströmungssysteme, welches den Zweck erfüllt, die ganze Atmosphäre an der überwiegenden Wärmezufuhr in der heissen Zone Theil nehmen zu lassen, äquatoriale Wärme und Feuchtigkeit den mittleren und höheren Breiten zuzuführen und die Entstehung der localen Luftströmungen der letzteren zu vermitteln.

8. Das letztere geschieht durch die Erzeugung von wechselnden localen Erhöhungen und Verminderungen des Luftdruckes durch Störung des indifferenten Gleichgewichtes in den höheren Schichten der Atmosphäre.

9. Minima und Maxima des Luftdruckes sind Folgen der Temperatur und Geschwindigkeit der Luftströmungen in den höheren Schichten der Atmosphäre.

Man kann hiernach als wesentlichste Aufgabe der Meteorologie die Erforschung der Ursachen und Folgen der Störungen des indifferenten Gleichgewichtes der Atmosphäre und als wichtigste Aufgabe der Wetterprognose die Erforschung der geographischen Herkunft der Luftströme betrachten, die auf ihren Wegen nach den Polen hin über uns fortziehen.

V. *Ueber die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere; von J. Stefan.*

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Cl. Bd. 98, Abth. IIa. vom 4. Juli 1889; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Von mehreren polaren Expeditionen wurden Messungen über das Wachsen des Eises im Laufe des Winters angestellt. In den Contributions to our knowledge of the Meteorology of the arctic regions, vol. I, London 1885, sind solche Beobachtungsreihen mitgetheilt, welche im Gulf of Boothia (1829—32), in der Assistance Bay (1850—51), in Port Bowen (1824—25), in der Balker Bay (1851—52), Cambridge Bay (1852—53), Camden Bay (1853—54), auf den Princess Royal-Inseln (1850—51) und in der Mercy Bay (1851—53) ausgeführt worden sind. Die zweite deutsche Nordpolfahrt in den Jahren 1869—70 hat ebenfalls solche Messungen vorgenommen und die Resultate in dem zweiten Bande ihres Berichtes (Leipzig 1874) veröffentlicht. Der verehrte College Hr. J. Hann hatte die Güte, mich auf diese Publicationen aufmerksam zu machen und mir dieselben mitzutheilen.

Die Eisbildung ist ein Vorgang des Wachsthums, dessen Bedingungen genau angegeben werden können. Die Theorie dieses Wachsthums bildet ein Problem der Theorie der Wärmeleitung von besonderer Art. In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich zuerst eine solche Aufgabe behandelt. Dieselbe bezieht sich auf folgenden Fall.

Es sei eine ausgedehnte Wassermasse gleichförmig auf die Temperatur ihres Gefrierpunktes abgekühlt. Fällt die Temperatur der Luft über ihr auf a Grade unter den Gefrierpunkt des Wassers und bleibt unveränderlich auf diesem Stande, so beginnt gleichzeitig an der Oberfläche des Wassers die Eisbildung, und diese schreitet nach unten fort, sodass die Eisschichte mit wachsender Zeit immer dicker

1) J. Stefan, Wien. Ber. 98. Abth. IIa. p. 473. 1889.

wird. Die Dicke des Eises ist durch eine sehr einfache Formel bestimmt. Dieselbe ist der Quadratwurzel aus der Zeit, welche seit dem Beginne der Eisbildung verflossen ist, proportional.

Zu diesem Gesetze und auch zu einem angenäherten Werthe der in ihm enthaltenen Constanten führt aber auch eine ganz elementare Betrachtung. Es genügt, anzunehmen, dass die Kälte innerhalb der Eisdecke von dem Werthe a, den sie in der Oberfläche hat, bis zum Gefrierpunkte an der unteren Begrenzungsebene des Eises nach dem Gesetze einer geraden Linie abfalle. Nimmt man den Gefrierpunkt als Nullpunkt der Kältescala an und bezeichnet die Dicke des Eises zur Zeit t mit h, so ist $a:h$ das Gefälle der Kälte. Bedeutet K das Wärmeleitungsvermögen des Eises, so ist $Ka/h.dt$ die Wärmemenge, welche in der Zeit dt durch das Eis dem Wasser entzogen und an die Oberfläche geführt oder, was dasselbe bedeutet, die Kältemenge, welche durch das Eis dem Wasser zugeführt wird. Diese Kältemenge erzeugt eine Schichte Eis von der Dicke dh und ist:

$$\lambda \sigma dh = \frac{Ka}{h} dt. \tag{1}$$

λ bedeutet die latente Wärme, σ das specifische Gewicht des Eises. Aus dieser Gleichung folgt:

$$h^2 = \frac{2Kat}{\lambda \sigma}. \tag{2}$$

Die exacte Behandlung der Aufgabe liefert für den Factor von t in dieser Formel einen etwas kleineren Werth. Die Annahme des linearen Abfalles der Kälte entspricht eben nur annähernd den thatsächlichen Verhältnissen. Das Gefälle der Kälte ist in der Wirklichkeit an der Oberfläche grösser, als an der Berührungsfläche von Wasser und Eis. Das letztere Gefälle bestimmt die Geschwindigkeit des Wachsthums des Eises. Mit diesem Wachsthum ist aber zugleich eine weitere Abkühlung der voranliegenden Eisschichten verbunden und um die dazu erforderliche Kältemenge ist das Gefälle der Kälte an der Oberfläche grösser. Dass die Annahme des constanten Gefälles eine für viele Fälle ausreichende Approximation bietet, ist aber darin begründet, dass die specifische Wärme des Eises $c = 0{,}5$ gegen seine latente

Wärme $\lambda = 79$ eine kleine Grösse ist. Die zur Abkühlung des Eises nöthige Kälte ist also auch klein gegen diejenige, welche zur Bildung desselben erforderlich ist.

Der Fehler, welchen man bei der Anwendung der Formel (2) begeht, ist um so geringer, je kleiner a ist. Es ist aber selbst für $a = 30°$ C. der Factor von t in der Formel nur um 6 Proc. zu gross; die nach dieser Formel berechnete Eisdicke würde also den wahren Werth nur um 3 Proc. übersteigen.

Der Fall, auf welchen sich die Beobachtungen über die Eisbildung im Polarmeere beziehen, ist jedoch viel complicirter, als der eben behandelte. Die Temperatur der Oberfläche ist nicht constant, sondern in der Weise veränderlich, dass die Kälte mit dem Nullwerthe beginnt, allmählich bis zu einem Maximum steigt und dann etwas rascher, als der Anstieg war, wieder bis zum Nullwerthe herabsinkt. Neben der einen Ursache, welche in dem vorhin betrachteten Falle die Abweichung des Kältegefälles von dem Gesetze der geraden Linie bedingte, gibt es nun noch die zweite, dass die Veränderungen der Temperatur an der Oberfläche sich nicht plötzlich in der ganzen Eismasse in der ihrem Betrage entsprechenden Weise fühlbar machen, sondern in den tieferen Schichten später, als in den oberen. Bei zunehmender Kälte ist auch aus diesem zweiten Grunde ihr Gefälle an der Oberfläche grösser, als an der unteren Grenzfläche des Eises. Mit wachsender Eisdicke nimmt diese Differenz zu, sie wird aber später, wenn die Kälte ihrem Maximum nahe kommt, wieder geringer, weil dann die Variationen der Kälte selbst klein werden.

Die deutsche Expedition hat auch Messungen über die Temperatur des Eises in verschiedenen Tiefen desselben angestellt, aus welchen das Kältegefälle in diesen Tiefen abgeleitet werden kann. Am 11. November wurde die Temperatur an der Oberfläche des Eises $= -17{,}2$ R. beobachtet, in den Tiefen von 8, 12, 14, 24 Zoll wurden die Temperaturen $-14{,}6$, $-11{,}6$, $-8{,}3$, $-4{,}2$ gefunden. Die gesammte Eisdicke betrug 31 Zoll, die Temperatur des Meerwassers $-1{,}7$ R. Daraus folgen für das Gefälle der Kälte der Reihe nach die Zahlen 0,325, 0,750, 0,550, 0,683, 0,343. Am

24. November wurden an der Oberfläche und in den Tiefen von 7,5, 13, 16,5, 23, 27,5, 30 Zollen die Temperaturen $-14{,}2$, $-11{,}2$, $-8{,}7$, $-6{,}9$, $-5{,}4$, $-4{,}7$, $-3{,}6$ beobachtet. Die gesammte Eisdicke betrug 36,5 Zoll. Für das Gefälle erhält man daraus die Zahlen 0,400, 0,455, 0,327, 0,333, 0,155, 0,440, 0,293. Man sieht aus dieser und der früheren Reihe, dass die Annahme eines constanten Gefälles der Kälte mit den Beobachtungen, die ja eine grosse Genauigkeit nicht besitzen können, in angenäherter Uebereinstimmung steht. Grösser sind die Abweichungen einer späteren Beobachtungsreihe vom 18. Februar. An der Oberfläche und in den Tiefen von 14,4, 19, 35,9, 45,6 und 50,6 Zollen wurden die Temperaturen $-21{,}7$, $-17{,}4$, $-15{,}9$, $-10{,}9$, $-9{,}8$ und $-7{,}2$ gefunden. Die Dicke des Eises war 57 Zoll. Daraus erhält man für das Gefälle die Zahlen 0,299, 0,326, 0,296 0,113, 0,520, 0,859.

Wenn für die ersten Wintermonate angenommen werden kann, dass die Annahme eines gleichförmigen Gefälles für eine approximative Berechnung des Wachsthums des Eises ausreichen wird, so ist dies für die Zeit der abnehmenden Kälte von vornherein nicht zu erwarten. In dieser Zeit sind die Vorgänge anders gestaltet, als in der früheren. Die wesentlichste Aenderung, welche allerdings nicht sofort, sondern erst später eintritt, ist die, dass das Eis durch die Oberfläche nicht mehr Kälte aufnimmt, sondern abgibt. Der Ort der grössten Kälte liegt dann innerhalb des Eises, von diesem Orte fliesst die Kälte nach oben und nach unten ab, wo die weitere Eisbildung lediglich auf Kosten der im Eise aufgespeicherten Kälte erfolgt. Würde die Kälte, nachdem sie ihr Maximum erreicht hat, sehr rasch absinken, so müsste dieser Fall mit dem Beginne dieses Absinkens eintreten. Erfolgt aber die Abnahme der Kälte so langsam, wie es in der Wirklichkeit geschieht, so tritt die zweiseitige Bewegung der Kälte erst später ein. Es geht dies auch aus den Beobachtungen über das Wachsthum des Eises hervor. Die Zunahme der Eisdicke in der Periode der fallenden Kälte ist nämlich um Vieles grösser, als sie der ganzen zur Zeit des Kältemaximums im Eise vorhandenen Kälte entsprechend sein könnte. Es muss also durch einen längeren Zeitraum

dieser Periode noch fortwährend Kälte durch die Oberfläche aufgenommen werden.

Es liegt auch eine Beobachtung der deutschen Expedition vor, welche den zweifachen Abfall der Kälte nach oben und nach unten zeigt. Am 21. Mai wurden an der Oberfläche und in den Tiefen 17, 26,5, 31, 38 Zollen die Temperaturen $-2{,}3$, $-3{,}8$, $-2{,}6$, $-2{,}6$, $-2{,}3$ gefunden.

Trotz dieser Complicationen, welche das Problem darbietet, führt die exacte Behandlung desselben, welche am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilt wird, doch zu dem Resultate, dass die Formel, welche unter der Annahme eines constanten Gefälles der Kälte gewonnen wird, nicht nur für die Zeit der wachsenden, sondern auch für die Zeit der sinkenden Kälte die Eisdicke in grosser Annäherung angibt.

Ich will daher zunächst die Gl. (1) auf den vorliegenden Fall anwenden. In dieser Gleichung ist nunmehr a eine von der Zeit t abhängige Grösse. In dem Integral dieser Gleichung tritt dann an die Stelle des Ausdruckes at in der Formel (2) das von o bis t genommene Integral von adt. Dieses Integral bedeutet die Kältesumme für die Zeit t oder auch, wenn man die Temperaturen vom Gefrierpunkte abwärts zählt, die mittlere Temperatur in der Zeit t multiplicirt mit dieser Zeit. Bezeichnet man die Kältesumme mit T, so ist:

$$h^2 = \frac{2KT}{\lambda\sigma}. \tag{3}$$

Eine grössere Annäherung gewährt die Formel:

$$h^2\left(1 + \frac{cf}{3\lambda}\right) = \frac{2KT}{\lambda\sigma}, \tag{4}$$

in welcher f die Temperatur an der Oberfläche des Eises am Ende der Zeit t bedeutet. Die an der Formel (3) anzubringende Correction erhält ihren grössten relativen Werth, wenn die Kälte im Maximum sich befindet; sie nimmt dann mit sinkender Kälte ab. Es gilt dies nicht in gleicher Weise für den absoluten Betrag der Correction, da auf diesen auch die immer wachsenden Werthe von h einen Einfluss nehmen. Diese absoluten Werthe der Correctionen kommen in Betracht, wenn man, wie es im Folgenden geschehen soll, die Differenzen der zu verschiedenen Zeiten beobachteten Eis-

dicken berechnet. Handelt es sich aber nur um die Berechnung der Eisdicke, welche sich vom Beginne bis zum Ende des Winters entwickelt hat, so genügt dazu die Formel (3).

Der Zeitpunkt des Beginnes der Eisbildung ist gewöhnlich nicht angegeben. In der citirten englischen Publication sind auch die Tagestemperaturen nicht angegeben, sondern nur die monatlichen Mittel. Es kann also der absolute Werth von T nicht bestimmt werden. Ist jedoch für einen anderen Zeitpunkt t_1 die Dicke h_1 des Eises gegeben, so besteht neben (4) die Gleichung:

$$h_1^2\left(1+\frac{cf_1}{3\lambda}\right)=\frac{2KT_1}{\lambda\sigma},$$

worin T_1 die Kältesumme für die Zeit t_1 bedeutet. Die Differenz der beiden Gleichungen gibt:

$$h^2\left(1+\frac{cf}{3\lambda}\right)-h_1^2\left(1+\frac{cf_1}{3\lambda}\right)=\frac{2K}{\lambda\sigma}(T-T_1),$$

und ist $T-T_1$ die auf das Zeitintervall $t-t_1$ entfallende Kältesumme. Da die Beobachtungen der Eisdicken meist zu Anfang der Monate gemacht wurden, so kann man aus den Monatmitteln der Temperaturen unmittelbar die Werthe von $T-T_1$ ableiten. Zur Berechnung der Correctionen der Quadrate der Eisdicken ist die Kenntniss der Temperaturen an den ersten Monatstagen erforderlich. Da diese nicht angegeben sind, habe ich für dieselben die halbe Summe aus der Temperatur des vorhergehenden und folgenden Monates angenommen. Im Folgenden sind die Ergebnisse, zu welcher die Anwendung der vorstehenden Gleichung auf die Beobachtungen geführt hat, enthalten.

Gulf of Boothia. Die Messungen wurden im Winter 1831 — 32 gemacht und sind p. 48 der Eingangs citirten Publication mitgetheilt.

Dicke des Eises am 31. Oct. = 19, 30. N. = 33, 31. D. = 48, 3. F. = 60, 31. März = 84 Zoll.

Mittlere Temperatur des Monates Oct. = +8,9, N. = −12, D. = −24.0, J. = −27,6, F. = −33,7, M. = −31,4, A. = −4,1 Fahr.

Der Gefrierpunkt des Meerwassers liegt 4° F. unter jener des reinen Wassers, also bei +28° der Scala von Fahrenhei-

Bei der Bildung der Kältesummen ist also jeder der angegebenen negativen Temperaturzahlen 28 hinzuzufügen.

Bildet man die Quadrate der Eisdicken, corrigirt dieselben in der angegebenen Weise und nimmt die Differenzen dieser corrigirten Werthe, so geben diese durch die den entsprechenden Zeitintervallen zukommenden Kältesummen dividirt folgende

Quotienten: 0,878, 0,812, 0,740, 1,079.

Mittel = 0,877.

Assistance Bay, p. 153.

Dicke des Eises am 2. Oct. = 15,75, 3. N. = 30, 3. D. = 40,5, 3. J. = 51, 1. F. = 64, 3. M. = 72,75, 3. A. = 85, 11. Mai 91 Zoll.

Mittlere Temperatur im Sept. = +21,4, O. = +1,5, Nov. = −6,8, D. = −21,5, J. = −29,0, F. = −30,2, M. = −22,1, A. = −3,3, M. = +12,3.

Quotienten: 0,789, 0,754, 0,679, 0,974, 0,719, 1,277, 0,766.

Mittel = 0,851.

Port Bowen, p. 312.

Dicke des Eises am 1. Jan. = 45,3, 2. F. = 55,9, 2. M. = 73,0, 2. A. = 82,0, 4. Mai = 86,5 Zoll.

Mittlere Temperatur im Dec. = −19,0, J. = −28,9, Feb. = −27,3, M. = −28,4, A. = −6,5, M. = +17,6.

Quotienten: 0,633, 1,516, 0,787. 0,541.

Mittel = 0,869.

Walker Bay, p. 379.

Dicke des Eises am 1. Nov. = 6, 23. D. = 34, 2. F. = 52, 1. M. = 65, 1. A. = 67,5, 1. M. = 63 Zoll.

Mittlere Temperatur im Oct. = +14,1, N. = −5,0, Dec. = −16,9, J. = −18,1, F. = −16,3, M. = −22,6, A. = +9,9.

Quotienten: 0,597, 0,862, 1,299, 0,178.

Der letzte der Quotienten ist auffallend klein, entsprechend dem geringen Wachsthum des Eises im Monate März, welcher doch nach der mittleren Temperatur als der kälteste Monat erscheint. Eine noch grössere Anomalie bietet die Beobachtung am 1. Mai dar, welche eine Abnahme der Eisdicke im Monate April ergibt, obgleich die mittlere Temperatur dieses Monates 18,1 unter dem Eispunkte liegt. Es gibt sich also in den Beobachtungen gegen das Ende des

Winters eine bedeutende Störung kund. Nimmt man nur die ersten drei Quotienten als verwerthbar an, so geben sie ein Mittel = 0,919.

Cambridge Bay, p. 391.

Dicke des Eises am 1. Nov. = 19, 1. D. = 32,5, 1. J. = 48,5. 1. F. = 66, 1. A. = 79, 1. Mai = 98 Zoll.

Mittlere Temperatur im Oct. = + 4,4, N. = − 7,2, Dec. = − 29,9, J. = − 36,2, F. = − 29 3, M. = − 17,0, A. = − 2,9, M. = + 17,1, J. = + 32,5.

Quotienten: 0,700, 0,784, 1,078, 0,617, 3,583.

Mittel = 0,780.

Bei der Berechnung dieses Mittels ist der letzte ungewöhnlich grosse Werth des Quotienten weggelassen worden. Die Angabe der Eisdicke = 98 Zoll für den 1. Mai ist mit den vorhergehenden nicht vereinbar. Die Eisdicke nahm in den beiden Monaten Februar und März zusammen nur um 13 Zoll zu, während für den Monat April allein eine Zunahme von 19 Zoll angegeben ist. Auch ist noch eine Messung angeführt, welche die Dicke des Eises am 1. Juni = 86 Zoll angibt, also um 12 Zoll kleiner, als am 1. Mai, dessen mittlere Temperatur + 17,1, also noch 11° unter dem Eispunkte war.

Camden Bay, p. 403.

Dicke des Eises am 1. Oct. = 7, 1. N. = 26, 1. D. = 35, 1. J. = 52, 1. F. = 60, 1. M. = 72, 1. A. = 74, 1. Mai = 84,5 Zoll.

Mittlere Temperatur im Sept. = + 20,4, O. = − 0,8, Nov. = − 9,5, D. = − 24,9, J. = − 15,2, F. = − 30,6, M. = − 18,8, A. = − 1,2, Mai = + 22,4.

Quotienten: 0,730, 0,522, 0,955, 0,732, 1,016, 0,149, 1,788.

Mittel aus den fünf ersten Quotienten = 0,791.

Princess Royal Islands, p. 414.

Dicke des Eises am 2. Nov. = 20, 4. J. = 44, 3. F. = 57,5, 3. M. = 67,75, 1. A. = 77, 1. Mai = 83 Zoll.

Mittlere Temperatur im Oct. = + 0,2, N. = − 10,2, Dec. = − 23,4, J. = − 32,4, F. = − 37,7, M. = − 28,8, A. = − 4,8, Mai = + 18.9.

Quotienten: 0,577, 0,821, 0,744, 0,802, 0,832.

Mittel = 0,755.

Mercy Bay, p. 428.

Beobachtungen im Winter 1851—52.

Dicke des Eises am 3. Nov. = 18, 1. März = 67,5, 1. April = 76, 1. Mai = 80 Zoll.

Mittlere Temperatur im Oct. = +3,3, N. = −14,4, Dec. = −20,0, J. = −27,3, F. = −25,8, M. = −28,4, A. = +1,4, Mai = +10,3.

Quotienten: 0,754, 0,706, 0,638.

Mittel = 0,700.

Beobachtungen im Winter 1852—53.

Dicke des Eises am 1. Nov. = 18, 1. Jan. = 52, 1. F. = 71, 1. M. = 80, 30. A. = 86 Zoll.

Mittlere Temperatur im Oct. = −5,6, N. = −16,6, Dec. = −26,1, J. = −43,8, F. = −38,5, M. = −25,4, A. = −4,0, Mai = +15,2.

Quotienten: 0,850, 1,144, 0,752, 0,495.

Mittel = 0,810.

Deutsche Nordpolfahrt.

Dicke des Eises am 28. Sept. = 7, 11. Oct. = 15, 11. N. = 31, 24. N. = 36,5, 20. J. = 53, 18. F. = 57, 21. Mai = 79 Zoll.

Der Bericht über diese Fahrt enthält eine Tafel der Tagestemperaturen in Graden Réaumur. Nach dieser wurden die Kältesummen unter der Annahme des Gefrierpunktes = −1,7° R. berechnet und für obige Intervalle = 84, 364, 172, 839, 434, 1183 gefunden. Für den 11. N., 24. N., 20. J., 18. F. und 21. Mai sind die Temperaturen der Oberfläche des Eises = −17,2, −14,2, −14,3, −21,7, −2,3 angegeben und wurden diese bei der Berechnung der Correctionen benützt, für den 29. Sept. und 11. Oct. die Lufttemperaturen −4,9 und −10,3.

Quotienten: 2,151, 2,116, 2,185, 1,819, 1,194, 2,393.

Mittel: 1,976.

Um diesen Mittelwerth mit den früheren auf gleiches Maass zu bringen, hat man ihn mit der Verhältnisszahl der Réaumur'schen zu den Fahrenheit'schen Graden, also mit $^4/_9$, zu multipliciren und erhält:

Mittel = 0,878.

Die Werthe der Quotienten, welche aus den Beobachtungen derselben Station gefunden werden, zeigen zum Theil

sehr grosse Abweichungen voneinander. Es ist dies schon aus der Natur der Messungen erklärlich, welche eine grosse Genauigkeit nicht zulassen. Auch greifen Störungen in die Eisbildung ein. Eine bedeutende Störung kann, namentlich in den ersten Wintermonaten, der Schnee verursachen, welcher das Eis bedeckt, die Kältezufuhr vermindert und damit die Eisbildung verlangsamt. Es sollte die Oberfläche des Eises freigehalten oder aber die Temperatur der Oberfläche des Eises von Tag zu Tag beobachtet werden.

Es scheint mir umsomehr bemerkenswerth, dass die Mittelwerthe der Quotienten von vier Beobachtungsreihen, welche keine Anomalien darbieten, sehr nahe zusammenfallen. Es liefert Gulf of Boothia den Quotienten 0,877, Assistance Bay 0,851, Port Bowen 0,869 und die Station der deutschen Nordpolfahrt 0,878. Die Stationen, bei welchen sich grosse Unregelmässigkeiten ergaben, liefern Walker Bay 0,919, Cambridge Bay 0,780, Camden Bay 0,791. Die kleinsten Quotienten liefern Princess Royal Islands 0,75[illegible] und Mercy Bay 0,700 für den ersten Winter, dagegen gibt letztere Station für den zweiten Winter den grösseren Werth 0,810.

Wenn man die Beobachtungen an den vier ersten Stationen als maassgebend annimmt, so kann man sagen, dass die Formel (4) eine hinreichend genaue Darstellung des Vorganges der Eisbildung im Polarmeere darbietet und man

$$h^2\left(1+\frac{cf}{3\lambda}\right)=0{,}869\,T$$

setzen kann.

Gibt eine Beobachtungsreihe für den Factor von T einen beträchtlich kleineren Werth, so kann man daraus schliessen, dass an dem Beobachtungsorte Verhältnisse walten, welche der Eisbildung ungünstig sind, dass z. B. der Beobachtungsort in dem Bereiche einer Strömung sich befindet, durch welche wärmeres Wasser zugeführt und dadurch das Wachsthum der Eisdecke verlangsamt wird.

Der Zahl 0,869 liegen der Fahrenheit'sche Grad, der englische Zoll und der Tag als Einheiten zu Grunde. Will man die Temperaturen nach der hundertheiligen Scala und die Längen nach Centimetern messen, so ist die Zahl 0,869

mit $^9/_5$ und $(2{,}54)^2$ zu multipliciren. Man erhält die Zahl 10,092.

Es ist von Interesse, diese Zahl mit dem Werthe zu vergleichen, welcher ihr nach der Formel (4) zukommt. Dazu ist die Kenntniss des Wärmeleitungsvermögens des Eises nothwendig. Die Angaben der Physiker über diese Grösse gehen jedoch sehr weit auseinander. In Everett's „Physikalische Einheiten und Constanten" sind zwei Werthe angeführt, $k = 0{,}0057$ nach Neumann und 0,00223 nach Forbes. Nach einer neueren Bestimmung von Mitchell[1]) ist $k = 0{,}005$. Die Einheiten der Länge und Zeit, welche diesen Zahlen zu Grunde liegen, sind Centimeter und Secunde. Diese Bestimmungen beziehen sich auf das aus reinem Wasser gebildete Eis. Das aus dem Meerwasser gebildete hat eine andere Structur, ist vor Allem nicht so hart, es kann daher sein Leitungsvermögen von dem des reinen Eises verschieden sein. Bei dieser Sachlage scheint es mir angemessen, den Factor von T in der Formel (4) nicht aus den vorhandenen Daten zu berechnen, sondern umgekehrt aus diesem Factor den Werth des Leitungsvermögens des Eises abzuleiten. Setzt man in:

$$\frac{2K}{\lambda\sigma} = 10{,}092$$

für λ den Werth 79 und $\sigma = 10/11$, so folgt $K = 362{,}4$. Diese Zahl gilt für den Tag als Zeiteinheit. Wählt man als solche die Secunde, so ist diese Zahl durch 86400 zu dividiren, und man erhält $K = 0{,}0042$. Dieser Werth schliesst sich der Bestimmung von Mitchell am nächsten an und kann als ein angenäherter Werth des Leitungsvermögens des Polareises angesehen werden.

Die Bewegung der Kälte im Eise ist durch die Differentialgleichung:

$$\frac{du}{dt} = k\frac{d^2u}{dx^2} \tag{5}$$

1) Mitchell, Proc. Roy. Soc. Edinburg 1885—86. p. 592. Beibl. 12. p. 45. 1888.

bestimmt. u bedeutet den Kältegrad der Schichte, welche in der Tiefe x unter der Oberfläche sich befindet. k ist der Coëfficient der Temperaturleitung des Eises gleich dem Wärmeleitungsvermögen K, dividirt durch die specifische Wärme der Volumeneinheit des Eises $= c\sigma$, wenn c dessen specifische Wärme, σ das specifische Gewicht desselben bedeuten.

Für die Oberfläche, d. i. für $x = 0$, ist u als Function der Zeit, etwa $u = f(t)$ gegeben. An der unteren Grenzebene der Eisdecke ist $u = 0$. Die Lage dieser Grenzebene ist ebenfalls eine Function der Zeit, deren Bestimmung den wesentlichen Theil der Aufgabe bildet. Ist h die Abscisse dieser Ebene zur Zeit t, so ist der Zuwachs dh, welchen h in der Zeit dt erhält, einerseits durch die latente Wärme λ, andererseits durch die zugeführte Kälte bestimmt, sodass die Gleichung:

$$\lambda \sigma \frac{dh}{dt} = - K \left(\frac{du}{dx}\right)_{x=h}$$

oder, da $K = kc\sigma$ ist, die Gleichung:

$$\frac{dh}{dt} = - \frac{kc}{\lambda} \left(\frac{du}{dx}\right)_h \tag{6}$$

besteht. Diese Gleichung kann man noch in eine andere Form bringen. Hat man u als Function von x und t dargestellt, so muss $u = 0$ werden, wenn man in seinem Ausdrucke $x = h$ setzt. Dies gilt für jeden beliebigen Werth der Zeit t. Es muss also auch das totale Differential von u nach der Zeit t der Null gleich sein, d. h. es ist:

$$\frac{du}{dt} + \left(\frac{du}{dx}\right)_h \cdot \frac{dh}{dt} = 0.$$

Man kann aus dieser und der Gl. (6) dh/dt eliminiren und erhält:

$$\frac{du}{dt} = \frac{kc}{\lambda} \left(\frac{du}{dx}\right)_h^2. \tag{7}$$

Eine einfache Auflösung des Problems bietet die Formel:

$$u = A \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\alpha} e^{-z^2} dz, \tag{8}$$

in welcher A und α zwei Constanten bedeuten. Setzt man $x = 0$, so nimmt u einen constanten Werth an. Soll dieser

einem gegebenen Werthe a gleich sein, so hat man A so zu wählen, dass:

$$a = A \int_0^{\alpha} e^{-z^2} dz \tag{9}$$

wird.

u wird $= 0$, wenn man $x/2\sqrt{kt} = \alpha$ annimmt; es gibt also:

$$h = 2\alpha\sqrt{kt} \tag{10}$$

das Gesetz an, nach welchem die Eisdicke wächst. Die noch unbestimmte Constante α folgt aus der Gl. (7). Man erhält aus (8):

$$\frac{du}{dt} = Ae^{-\frac{x^2}{4kt}} \cdot \frac{x}{4t\sqrt{kt}}, \qquad \frac{du}{dx} = -Ae^{-\frac{x^2}{4kt}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{kt}}.$$

Setzt man in diesen Ausdrücken $x = h = 2\alpha\sqrt{kt}$ und führt dieselben in die Gl. (7) ein, so erhält man:

$$Ae^{-\alpha^2} \cdot \frac{\alpha}{2t} = \frac{kc}{\lambda} A^2 e^{-2\alpha^2} \cdot \frac{1}{4kt}$$

oder mit Berücksichtigung der Gl. (9):

$$\alpha e^{\alpha^2} \int_0^{\alpha} e^{-z^2} dz = \frac{ac}{2\lambda}, \tag{11}$$

und diese Gleichung dient zur Bestimmung von α. In erster Annäherung gibt diese Gleichung:

$$\alpha^2 = \frac{ac}{2\lambda},$$

es folgt also in gleicher Annäherung aus (10) auch:

$$h^2 = \frac{2ackt}{\lambda},$$

welche Gleichung identisch ist mit der Gl. (2) im Eingange dieser Abhandlung. Eine zweite Annäherung bietet die Gl. (11) in der Form:

$$\alpha^2 \left(1 + \frac{2\alpha^2}{3}\right) = \frac{ac}{2\lambda},$$

aus der man: $$\alpha^2 = \frac{ac}{2\lambda} : \left(1 + \frac{ac}{3\lambda}\right)$$

erhält. Es ist also auch h^2 kleiner, als der Ausdruck (2) es angibt, in dem Verhältnisse, in welchem 1 kleiner ist, als $1 + ac/3\lambda$. Aus einer für den Ausdruck auf der linken Seite der Gl. (11) berechneten Tafel kann für jeden Werth von

$ac/2\lambda$ der zugehörige Werth von α gefunden, das Wachsthum der Eisdicke also genau berechnet werden. Die exacte Lösung stimmt in diesem Falle mit der approximativen in der Form des Gesetzes vollständig überein, der Unterschied zwischen beiden liegt nur in dem Werthe der Constanten.

Eine zweite einfache Auflösung der Gleichungen (5) und (7) gibt die Formel:

$$u = \frac{A}{a}(e^{at-mx} - 1), \tag{12}$$

in welchem A, a und m constante Grössen bedeuten. Damit dieser Ausdruck ein Integral der Gl. (5) darstellt, muss:

$$a = km^2$$

genommen werden.

Der Nullwerth von u ist durch $at - mx = 0$ bestimmt, es wächst also:

$$h = \frac{at}{m} \tag{13}$$

gleichförmig mit der Zeit. Die Gl. (7) liefert die Bedingung:

$$A = \frac{kcm^2A^2}{\lambda a^2} = \frac{cA^2}{\lambda a},$$

welche zwischen a und A die Beziehung:

$$a = \frac{Ac}{\lambda} \tag{14}$$

fordert.

Für $x=0$ erhält man unter Berücksichtigung der letzteren Relation:

$$u = At + \frac{c}{\lambda}\cdot\frac{A^2t^2}{1.2} + \frac{c^2}{\lambda^2}\cdot\frac{A^3t^3}{1.2.3} + \cdots \tag{15}$$

Soll also h eine lineare Function der Zeit sein, so muss u an der Oberfläche rascher, als nach dem Gesetze der geraden Linie wachsen, und zwar in der durch die vorstehende Formel bestimmten Weise.

Um diese Ergebnisse mit der approximativen Formel (3) vergleichen zu können, hat man zunächst (13) in:

$$h^2 = \frac{a^2t^2}{m^2} = akt^2 = \frac{2K}{\lambda\sigma}\cdot\frac{At^2}{2}$$

zu transformiren und aus (15) das Integral von udt, d. i. T zu bilden. Es ist:

$$T = \frac{At^2}{2}\left[1 + \frac{c}{\lambda}\cdot\frac{At}{3} + \frac{c^2}{\lambda^2}\cdot\frac{A^2t^2}{12} + \cdots\right].$$

sonach kann man die vorhergehende Formel durch:

$$h^2\left(1+\frac{c}{\lambda}\cdot\frac{At}{3}+\frac{c^2}{\lambda^2}\cdot\frac{A^2t^2}{12}+\cdots\right)=\frac{2KT}{\lambda\sigma}$$

ersetzen. Der Vergleich mit der Formel (3) lehrt, dass dieselbe auch in diesem Falle h^2 zu gross gibt. Der corrigirende Factor ist jedoch nicht, wie in dem ersten Falle, constant, sondern wächst mit der Zeit. Es unterscheiden sich im vorliegenden Falle die approximative und die exacte Lösung durch die Form des Gesetzes für das Wachsthum von h.

Ich gehe nun zu einer allgemeinen Auflösung der Aufgabe über. Die allgemeinen Lösungen der Gl. (5) lassen sich in geschlossener Form als bestimmte Integrale darstellen. Sie enthalten entweder eine oder zwei willkürliche Functionen. Die Integrale, welche Lösungen des vorliegenden Problems sein sollen, müssen zwei solche Functionen enthalten. Hier handelt es sich vor Allem darum, zu einfachen, für die Berechnung geeigneten Resultaten zu kommen. Ich glaube, dass sich für diesen Zweck von den verschiedenen Lösungen der Gl. (5) am besten die Reihe:

$$u=f+\frac{x^2}{2!k}f'+\frac{x^4}{4!k^2}f''+\cdots+xF+\frac{x^3}{3!k}F'+\frac{x^5}{5!k^2}F''+\cdots$$

eignet. Darin bedeuten f und F zwei beliebige Functionen der Zeit t, f', F', f'', F'', ... ihre Ableitungen nach t. Dieses Integral der Gl. (5) hat die Eigenschaft, dass u für $x=0$ in $\cdot$ übergeht. Ist f vorgeschrieben, so genügt es dieser ersten Bedingung. Setzt man darin für x die erst zu bestimmende Function h, so soll $u=0$ werden. Man hat somit:

$$0=f+\frac{h^2}{2!k}f'+\cdots+hF+\frac{h^3}{3!k}F'+\cdots \tag{16}$$

Es muss aber u für $x=h$ auch noch der zweiten Bedingung, welche durch die Gl. (6) oder (7) ausgedrückt ist, genügen. Ich nehme diese Bedingung in der ersteren Form an. Sie lautet:

$$\frac{\lambda h'}{ck}=-\frac{h}{k}f'-\frac{h^3}{3!k^2}f''-\cdots-F-\frac{h^2}{2!k}F'-\cdots \tag{17}$$

Die Gleichungen (16) und (17) dienen zur Bestimmung der Function h und auch der Function F. Letztere gibt den Werth an, welchen du/dx für $x=0$ hat. Durch sie ist also die vom Eise durch die Oberfläche aufgenommene Kältemenge

bestimmt und ihre Ermittelung bildet gleichfalls einen Theil der Aufgabe.

Soll zuerst h bestimmt werden, so handelt es sich darum aus den Gleichungen (16) und (17) die Function F und ihre Ableitungen zu eliminiren. Multiplicirt man die zweite der Gleichungen mit h und addirt sie zur ersteren, so fällt F aus und es bleibt:

$$(18) \qquad \frac{\lambda h h'}{ck} = f - \frac{1}{2!}\frac{h^2}{k} f' - \frac{3}{4!}\frac{h^4}{k^2} f'' - \cdots - \frac{2}{3!}\frac{h^3}{k} F' - \cdots$$

Diese Gleichung gibt die approximative, in der Formel (3) enthaltene Lösung, wenn man auf ihrer rechten Seite nur das erste Glied f beibehält.

Man erhält eine zweite Gleichung, welche F nicht enthält, wenn man (16) nach t differenzirt und mit (17) verbindet. Man gelangt zu derselben auch, wenn man aus der Gl. (6) und der folgenden $(du/dx)_h$ eliminirt. Sie ist:

$$(19) \qquad \frac{\lambda h'^2}{ck} = f' + \frac{h^2}{2!k} f'' + \cdots + hF' + \frac{h^3}{3!k} F'' + \cdots$$

Aus dieser und der Gl. (18) kann man nunmehr auch F'' eliminiren und bekommt:

$$(20) \qquad \frac{\lambda h h'}{ck}\left(1 + \frac{hh'}{3k}\right) = f - \frac{h^2}{6k} f' + \frac{h^4}{24k^2} f'' + \cdots + \frac{h^5}{45k^2} F'' + \cdots$$

Man kann in dieser Weise fortfahren und der Reihe nach F'', F'''' u. s. w. eliminiren. In die resultirenden Gleichungen treten dann auch die höheren Differentialquotienten von h ein. Ich will jedoch die Rechnungen in dieser Weise nicht fortführen, sondern mich auf einige Bemerkungen beschränken, welche sich an die letzte Gleichung anknüpfen lassen.

Nimmt man an, dass die Veränderungen der Functionen f und F sehr langsam vor sich gehen und man die zweite Seite der Gleichung auf ihre zwei ersten Glieder beschränken kann, so bietet die Gleichung:

$$(21) \qquad \frac{\lambda h h'}{ck}\left(1 + \frac{hh'}{3k}\right) = f - \frac{h^2}{6k} f'$$

eine zweite approximative Auflösung der Aufgabe.

Man kann zunächst diese Gleichung so deuten, dass die Geschwindigkeit des Wachsthums von h zur Zeit t nicht durch die zur selben Zeit in der Oberfläche vorhandene Temperatur f bestimmt ist, sondern durch den Werth, welchen

diese Temperatur zu einer um $h^2/6k$ früheren Zeit hatte. Man kann nämlich annähernd:

$$f - \frac{h^2}{6k} f' = f\left(t - \frac{h^2}{6k}\right)$$

setzen. Die Veränderungen der Temperatur in der Oberfläche machen sich in der unteren Grenzfläche des Eises erst nach einer Zeit fühlbar, welche mit der Tiefe h im quadratischen Verhältnisse wächst. Nimmt man $k = 770$ an, so findet man für $h = 100$ und 200 cm diese Zeit = 2,2 und 8,7 Tage. Dieser Umstand hat auch zur Folge, dass das Wachsthum des Eises noch einige Zeit fortdauert, nachdem die Kälte an der Oberfläche schon den Nullwerth erreicht hat.

Betrachtet man den Factor von $\lambda h h'/ck$ in der Gl. (21) als eine von der Einheit wenig verschiedene Grösse, so kann man:

$$\frac{\lambda h h'}{ck} = \left(f - \frac{h^2}{6k} f'\right)\left(1 - \frac{hh'}{3k}\right)$$

oder auch:

$$\frac{\lambda h h'}{ck} = f - \frac{d}{dt}\left(\frac{h^2 f}{6k}\right)$$

setzen und erhält daraus:

$$\frac{\lambda h^2}{2ck} = T - \frac{h^2 f}{6k} \qquad \text{oder:}$$

$$h^2\left(1 + \frac{cf}{3\lambda}\right) = \frac{2KT}{\lambda\sigma}, \tag{22}$$

worin T das von 0 bis t genommene Integral von $f\,dt$, also die Kältesumme für die Zeit t bedeutet.

Diese Formel ist oben zur Berechnung der Beobachtungen verwendet worden. Es ist zu bemerken, dass das f enthaltende Correctionsglied für das Ende des Winters, wenn $f = 0$ wird, ganz wegfällt. Es bleibt aber doch auch für diesen Fall eine Correction übrig, welche von den bei der Ableitung der Formel (22) vernachlässigten Gliedern herrührt. Behält man auch die Glieder zweiter Ordnung bei, so findet man die Gleichung:

$$h^2\left(1 + \frac{cf}{3\lambda} - \frac{c^2(4f^2 + 7f'T)}{90\lambda^2}\right) = \frac{2KT}{\lambda\sigma}.$$

Man gelangt zu derselben am einfachsten, wenn man erst die Gl. (18) nach t integrirt. Das Resultat ist:

$$\frac{\lambda h^2}{2ck} = T - \frac{h^2}{2!k} f - \frac{3h^4}{4!k^2} f' - \cdots - \frac{2h^3}{3!k} F - \frac{4h^5}{5!k^2} F' - \cdots$$

Verbindet man damit die Gl. (16) in der Weise, dass die Function F ausfällt, so folgt:

$$\frac{\lambda h^2}{2ck} = T - \frac{h^2}{6k} f + \frac{h^4}{24k^2} f'' + \cdots + \frac{h^5}{45k^2} F' + \cdots,$$

zu welcher Gleichung man übrigens auch durch Integration von (18) kommt. Führt man in dieselbe den entsprechenden Näherungswerth von F' ein, so kann man das Resultat auf die obige Formel reduciren.

Ich will an einem Beispiele die Werthe nachweisen, welche diese Correctionen erreichen. Es sei $f = a \sin bt$ gegeben und $a = 30^0$ C. für $bt = \pi/4$, $\pi/2$, $3\pi/4$ und π wird die erste Correction $= 0{,}0447$, $0{,}0633$, $0{,}0447$ und 0, die zweite Correction $= -0{,}00138$, $-0{,}00160$, $+0{,}00258$, $+0{,}00560$. Daraus ist zu ersehen, dass zur Berechnung von Beobachtungen, wie die oben mitgetheilten, die Formel (22) wohl eine genügende Genauigkeit gewährt. Die Glieder zweiter Ordnung kämen erst bei den Beobachtungen in der letzten Zeit des Winters in Betracht.

Eliminirt man aus den Gleichungen (16) und (19) die Function F', so kann die resultirende Gleichung zur Bestimmung von F verwendet werden. Man erhält in erster Annäherung:

$$hF = -f - \frac{c}{6\lambda}(f^2 + 4f'T).$$

Nimmt man wieder das obige Beispiel $f = a \sin bt$ und $a = 30^0$ C., so findet man, dass für $bt = 166^0 = 180^0 - 14^0$ die Function $F = 0$ wird. Die durch diesen Werth von bt bestimmte Zeit ist diejenige, zu welcher das Eis aufhört, Kälte von aussen aufzunehmen, und anfängt, solche dahin abzugeben. Da die ganze Dauer des Winters durch den Bogenwerth 180^0 dargestellt ist, so liegt dieser Zeitpunkt um $14/180$ oder um $7/90$ der ganzen Dauer des Winters vor dem Ende desselben. Nimmt man diese Dauer zu neun Monaten an, so tritt der bezeichnete Wechsel 21 Tage vor dem Ende des Winters ein und ist die gleichzeitige Temperatur des Eises an der Oberfläche $-7{,}26^0$ C. unter dem Gefrierpunkte.

VI. *Ueber innere Reibung von Salzlösungen; von Hugo Brückner.*

§ 1. Einleitung.

Vorstehende Abhandlung schliesst sich eng an die Arbeiten an, die C. Bender[1]) im Jahre 1884 und 1887 in diesen Annalen unter dem Titel: „Studien über Salzlösungen" veröffentlicht hat, und in denen einige Chloridsalzlösungen und ihre Mischungen in Bezug auf Dichte, Ausdehnungscoëfficienten und electrisches Leitungsvermögen untersucht sind. Als „correspondirende" Salzlösungen bezeichnet Bender in diesen Arbeiten solche untereinander chemisch inactive Lösungen, welche die Eigenschaft haben, dass ihre physikalischen Constanten in die Mischung gleicher oder verschiedener Volumina der Lösungen ohne Aenderung ihres Werthes eintreten, sodass die physikalische Constante der Mischung das arithmetische Mittel bildet aus den betreffenden physikalischen Constanten der Einzellösungen.

Die zahlreichen und sorgfältig ausgeführten Beobachtungen Bender's ergaben nun, dass für die drei oben genannten physikalischen Constanten solche correspondirende Chloridsalzlösungen in der That existirten, und dass ferner die Molecülzahlen dieser Lösungen für jede Constante in einem ganz bestimmten einfachen Zahlenverhältnisse standen.

Nach S. Arrhenius[2]) lassen sich hingegen in Bezug auf das electrische Leitungsvermögen für correspondirende verdünnte Säurelösungen keine einfachen Molecülzahlverhältnisse feststellen, während nach Rother[3]) wiederum die von ihm untersuchten Salzlösungen — einige Chlorid- und einige schwefelsauren Salze — für jede beliebige Molecülzahl in Bezug auf specifische Cohäsion mit einander correspondiren müssten. Andere Untersuchungen über correspondirende Lösungen dürften zur Zeit weiter nicht vorliegen.

1) C. Bender, Wied. Ann. **22.** p. 179. 1884 u. **31.** p. 872. 1887.
2) S. Arrhenius, Wied. Ann. **30.** p. 52. 1887.
3) Rother, Wied. Ann. **21.** p. 576. 1884.

Ich habe nun Versuche angestellt über innere Reibung von einigen Chloridsalzlösungen und ihren Gemischen. Dabei habe ich folgende Fragen zu beantworten gesucht:

1. Gibt es auch für die Reibungsconstante correspondirende Lösungen, sodass also für solche die Gleichung:

$$\eta = \frac{a_1 \eta_1 + a_2 \eta_2}{a_1 + a_2}$$

bestehen muss, worin η_1 und η_2 die Reibungsconstanten der einzelnen Lösungen vor der Mischung, η diejenige der Mischung selbst, a_1 und a_2 die Raumtheile der der Mischung unterworfenen Einzellösungen bedeuten?

2. Wenn solche correspondirende Lösungen gefunden werden, stehen dann die Molecülzahlen in einem bestimmten Verhältnisse?

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche habe ich in meiner Wohnung in Forst i. L. ausgeführt, nachdem ich vorher den Versuchsapparat in dem physikalischen Laboratorium der Universität zu Halle a. S. zusammengestellt und ebendaselbst die an den benutzten Instrumenten nöthigen Vergleichungen und Correctionen vorgenommen hatte.

An dieser Stelle sei es mir auch verstattet, dem Director des physikalischen Institutes der Universität Halle a. S. Hrn. Prof. Dr. Dorn, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen für die überaus freundlichen und wohlwollenden Rathschläge, die er mir zu jeder Zeit bereitwilligst zu Theil werden liess.

§ 2. Versuchsmethode.

Um die Reibungsconstante zu ermitteln, liess ich nach der gewöhnlich angewandten Methode die Flüssigkeit durch eine Capillarröhre hindurchströmen. Die Construction meines Versuchsapparates ist leicht aus der Fig. 1 zu verstehen. In einem das Wasserbad enthaltenden Glaskasten W befanden sich auf einem starken Drahtgestell in gleicher Höhe die beiden durch die Capillare K in Verbindung stehenden Glasgefässe A und A', beide von gleicher Form und von fast genau gleichem Rauminhalt. Ein jedes Gefäss bestand aus einer Hohlkugel V, die oben eine 19 cm lange Glasröhre a besass, deren innerer Durchmesser unten in der Nähe der

Kugel kleiner wurde und so in einer Länge von 20 mm ungefähr 2 mm betrug. An V schloss sich unten durch eine starkwandige Röhre b von etwa 10 mm Länge und 2 mm innerem Durchmesser ein zweiter eiförmiger Raum R an, in welchem sich in der Flüssigkeit etwa noch vorhandene Staubtheilchen absetzen sollten. Bei m, m_1, m' und m_1' waren Marken eingeätzt.

Das über dem Wasserbade befindliche Röhrensystem ermöglichte es, durch passende Stellung der Glashähne H, H', H_1, H_1' leicht die Communication der Räume V und V' nach

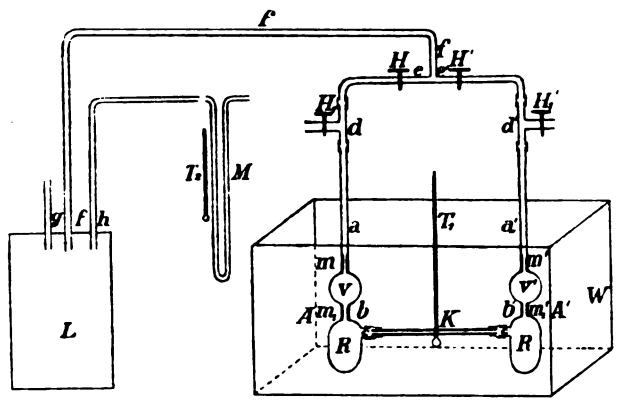


Fig. 1.

Belieben mit der äusseren Luft oder durch die Röhre f mit dem Luftbehälter L, in dem mittelst einer Luftpumpe durch die Röhre g die Luft verdünnt wurde, herzustellen und somit mehrmals hintereinander mit derselben Flüssigkeit Versuche vorzunehmen. War H und H_1' geschlossen und H_1 und H' geöffnet, so musste die Flüssigkeit aus V nach V' strömen, waren aber umgekehrt die Hähne H_1 und H' geschlossen und H und H_1' offen, so musste sie den entgegengesetzten Weg einschlagen. Die Zeit wurde an einem mit Holzpendel versehenen und 0,74083 Secunden schlagenden Regulator, die Temperatur des Wasserbades, das durch eine Gebläsevorrichtung fast in fortwährender Bewegung erhalten wurde, an dem in $^1/_5{}^0$ getheilten Thermometer T_1, der Druck, unter dem die Flüssigkeit beim Hindurchströmen durch K stand, an dem Manometer M abgelesen. Die Temperatur des Queck-

silbers im Manometer wurde noch durch das Thermometer T angegeben. Ausführlicheres über die anzubringenden Correctionen, über den Gang der Untersuchung etc. findet sich in meiner Dissertation.[1])

Zur Berechnung der Reibungsconstante benutzte ich die von O. E. Meyer[2]) verbesserte Poiseuille'sche Formel:

$$\eta = \frac{\pi . g . r^4 . p . t}{8 . V . l} .$$

Hierin war $g = 9{,}811$ m pro Secunde, r der Radius der Capillare $= 0{,}012\,692\,3$ cm, l die Länge derselben $= 29{,}642$ cm, $V = 9{,}1214$ ccm das Volumen der unter dem Drucke p in der Zeit t durch die Capillare hindurchgegangenen Flüssigkeit. Das specifische Gewicht des Quecksilbers von 0^0 wurde $= 13{,}596$ angenommen. Die corrigirte Formel, die bei allen Versuchen zur Verwendung kam, lautet somit:

$$\eta = \frac{13{,}596 . 98{,}11 . \pi . 0{,}012\,692\,3^4 . 0{,}74083 . (1 - 0{,}0_3173\,T)\,p . z}{8 . 9{,}1214 . 29{,}642}$$
$$= 0{,}0_7372\,442\,(1 - 0{,}0_3173\,T)\,p . z,$$

wo p die in Millimetern abgelesene Höhe der Quecksilbersäule, T die Temperatur derselben und z die Anzahl der Pendelschläge bedeutet.

Bei den Vorversuchen mit destillirtem Wasser verglich ich meine Werthe mit den aus der Formel von O. E. Meyer und Rosencranz[3]) $\eta = 0{,}01775/(1 + 0{,}01104\,T)(1 + 2 . 0{,}01104\,T)$ erhaltenen. Es zeigte sich jedoch, dass bei Anwendung von Wasser, welches einfach durch Filtrirpapier filtrirt war, übereinstimmende Werthe nur dann erzielt wurden, wenn ich die Versuche sofort nach dem Füllen der Gefässe A, A' ausführte. Geschah dies später, etwa 24 Stunden nachher, so fielen meine Werthe stets zu gross aus. Ich glaubte zuerst, dass im Anfange noch ein Gleiten der Flüssigkeit an der Röhrenwand stattfände und dass die von der Theorie gemachte Voraussetzung der unendlich grossen Reibung zwischen Flüssigkeit und Glasfläche sich erst allmählich verwirkliche. Versuche aber, die ich mit durch Glaswolle

1) H. Brückner, „Ueber innere Reibung von Salzlösungen". Inauguraldissertation. Halle a. S. 1890.

2) O. E. Meyer u. Rosencranz, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

3) O. E. Meyer u. Rosencranz, l. c.

filtrirtem und von absorbirter Luft vollständig befreitem Wasser anstellte, ergaben eine von der Zeit unabhängige Uebereinstimmung der verglichenen Werthgrössen, sodass also die früher eingetretene Vergrösserung der Constanten nur von der Anhäufung kleiner, von dem Filtrirpapier mitgerissener Fasern oder von angehäuften Luftbläschen in der Capillare herrühren konnte. Bei den Hauptversuchen wurden demnach die Lösungen stets durch Glaswolle filtrirt und mit der Luftpumpe von absorbirter Luft möglichst frei gemacht.

§ 3. Versuche mit Salzlösungen.

Zur Untersuchung kamen Lösungen von Chlornatrium, Chlorbarium, Chlorkalium und Chlorammonium bei den verschiedensten Concentrationsgraden. Die ersten beiden Salze hatte ich von der Firma H. Trommsdorff in Erfurt und die beiden letzten aus Schering's Grüner Apotheke in Berlin bezogen. Hr. Privatdoc. Dr. Erdmann in Halle a. S. hatte die Freundlichkeit, concentrirte Lösungen dieser Salze auf ihre chemische Reinheit nochmals prüfen zu lassen, wofür ich ihm hiermit meinen herzlichsten Dank ausspreche. Die Analyse, welche unter Aufsicht und Controlle der genannten Herren stattfand, ergab folgendes Resultat:

1. Die Chlornatriumlösung war rein bis auf Spuren von Chlorkalium und Chlormagnesium.

2. Die Chlorbariumlösung hinterliess nach Ausfällung des Bariums durch Schwefelsäure auf 20 ccm einen Glührückstand von 0,004 g, entsprechend einer Verunreinigung von 0,06 Proc. auf das feste Salz berechnet. Die Verunreinigung bestand aus den Chloriden des Kaliums und Calciums, nebst Spuren von Aluminium und Strontium.

3. Die Chlorkaliumlösung wies nur geringe Spuren von schwefelsaurem Kali auf.

4. Die Chlorammoniumlösung hinterliess keinen wägbaren Glührückstand.

Von jedem Salze wurde zunächst eine concentrirte Grundlösung hergestellt und sodann wie oben das destillirte Wasser durch Glaswolle filtrirt. Aus dem durch salpetersaures Silber gefällten Chlorsilber berechnete ich den Salzgehalt der Lö-

sungen, wobei ich wie bei allen späteren Berechnungen d Atomgewichte von L. Meyer und Seubert[1]) benutzte.

Aus den Grundlösungen wurden dann durch Verdünn mit Wasser die übrigen Lösungen erhalten, indem die da erforderlichen Mengen der Grundlösung und des destillirt Wassers auf einer empfindlichen Wage abgewogen wurde Die specifischen Gewichte, welche zur Berechnung der ei zelnen Mengen nöthig waren, entnahm ich aus der Arbeit v Bender[2]): „Dichte-Regelmässigkeiten normaler Salzlösunge

Die Mischungen der Lösungen erhielt ich durch Zusa mengiessen gleicher Volumina der einzelnen Lösungen b 15° C.

Der Controlle halber wurde noch von jeder Lösu bevor sie zur Untersuchung kam, das specifische Gewicht b einer Temperatur von 15° C. mittelst einer Mohr'schen Wa bestimmt. Die specifischen Gewichte selbst sind in all Fällen auf den luftleeren Raum berechnet und auf Wass von 4° C. als Einheit bezogen worden, sie können bis in d dritte Decimalstelle als genau gelten, was Versuche m destillirtem Wasser bestätigten.

Mit jeder Lösung stellte ich bei zwei verschiedenen Te peraturen, bei etwa 15° C. und 20° C., je zwei Versuche hinte einander an und nahm von den zwei ein und derselben Te peratur zugehörigen Werthen der Reibungsconstanten d Mittelwerth. Die beiden Mittelwerthe dienten dann zur B rechnung der zwei in der Formel:

$$\eta = \frac{a}{1 + bt}$$

enthaltenen Constanten a und b. Mit Hülfe dieser Form wurden die Reibungsconstanten bei genau 15° C. und 20° berechnet.

In folgenden Tabellen bedeutet nun:

μ die den specifischen Gewichten von Bender entspr chenden Molecülzahlen, wie sie bei der Herstellung der Sal lösungen zur Berechnung verwendet wurden,

d_{15} das von mir bestimmte specifische Gewicht bei 15° (

1) Loth. Meyer u. Seubert, Die Atomgewichte der Elemente. 18

2) C. Bender, Wied. Ann. 20. p. 560. 1883.

• μ' die meinen specifischen Gewichten entsprechenden und nach der Formel:

$$\mu' = \frac{\mu \cdot d_{15}}{d_{15}\ (\text{nach Bender})}$$

berechneten Molecülzahlen,

η_{15} und η_{20} die Reibungscoëfficienten bei 15° C., resp. 20° C.,

$\log a$ und $\log b$ die Logarithmen der in der oben genannten Interpolationsformel auftretenden Constanten a und b. Den Werthen muss immer noch die negative Kennziffer -10 angehängt werden.

A. Einfache Lösungen.

Innere Reibung der NaCl-Lösungen.

Tabelle 1.

NaCl = 58,365. (Fig. 2 15.)

μ	μ'	d_{15}	η_{15}	η_{20}	$\log a$	$\log b$
0	0	0,9992	0,011 439	0,010 086	—	—
0,5	0,4998	1,0196	0,011 826	0,010 482	8,28376	8,62000
1	0,9996	1,0398	0,012 355	0,010 962	8,30013	8,61313
1,5	1,5001	1,0592	0,012 951	0,011 513	8,31625	8,60160
2	2,0005	1,0792	0,013 651	0,012 147	8,33669	8,59515
2,5	2,4996	1,0974	0,014 475	0,012 878	8,36256	8,59629
3	2,9987	1,1160	0,015 435	0,013 745	8,38875	8,59160
3,5	3,4996	1,1343	0,016 518	0,014 682	8,42215	8,60229
4	4,0005	1,1524	0,017 833	0,015 889	8,45717	8,60690
4,5	4,4980	1,1702	0,019 315	0,017 089	8,50122	8,63130
5	4,9955	1,1877	0,021 178	0,018 673	8,54959	8,65243

Innere Reibung der $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen.

Tabelle 2.

$\frac{1}{2}(BaCl_2)$ = 103,80. (Fig. 2 15.)

μ [1])	μ'	d_{15}	η_{15}	η_{20}	$\log a$	$\log b$
0	0	0,9992	0,011 439	0,010 086	—	—
0,5	0,4999	1,0447	0,012 018	0,010 645	8,29222	8,62378
1	0,9999	1,0891	0,012 687	0,011 285	8,30575	8,59744
1,5	1,5002	1,1334	0,013 413	0,011 967	8,32310	8,57890
2	1,9975	1,1765	0,014 238	0,012 722	8,34547	8,56902
2,5	2,5013	1,2212	0,015 203	0,013 615	8,36908	8,55521
3	3,0000	1,2654	0,016 383	0,014 688	8,39886	8,54756

1) μ bedeutet hier halbe Molecüle.

Innere Reibung der KCl-Lösungen.

Tabelle 3.

KCl = 74,40. (Fig. 2 15.)

μ	μ'	d_{15}	η_{15}	η_{20}	log a	log b
0	0	0,9992	0,011 439	0,010 086	—	—
0,5	0,5006	1,0225	0,011 247	0,009 990	8,25691	8,60675
1	1,0013	1,0457	0,011 140	0,009 952	8,23966	8,57107
1,5	1,5013	1,0680	0,011 065	0,009 923	8,22794	8,54611
2	2,0022	1,0899	0,011 085	0,009 980	8,22014	8,52082
2,5	2,5021	1,1116	0,011 105	0,010 045	8,21100	8,49019
3	3,0039	1,1332	0,011 212	0,010 175	8,20820	8,46788
3,5	3,5014	1,1540	0,011 346	0,010 314	8,20973	8,45591

Innere Reibung der NH_4Cl-Lösungen.

Tabelle 4.

NH_4Cl = 53,38. (Fig. 2 15.)

μ	μ'	d_{15}	η_{15}	η_{20}	log a	log b
0	0	0,9992	0,011 439	0,010 086	—	—
0,5	0,4999	1,0073	0,011 267	0,009 992	8,26132	8,61683
0,75	0,7496	1,0118	0,011 183	0,009 940	8,25268	8,60208
1	0,9997	1,0153	0,011 129	0,009 924	8,24328	8,58234
1,5	1,4996	1,0231	0,011 000	0,009 845	8,22974	8,55871
2	1,9996	1,0306	0,010 913	0,009 806	8,21756	8,53338
2,5	2,4990	1,0376	0,010 862	0,009 789	8,20914	8,51421
3	2,9983	1,0445	0,010 826	0,009 794	8,19957	8,48902
3,5	3,4982	1,0520	0,010 810	0,009 813	8,19182	8,46610
4	3,9982	1,0582	0,010 861	0,009 897	8,18584	8,43930
4,5	4,4953	1,0648	0,010 906	0,009 967	8,18205	8,41978
5	4,9923	1,0712	0,011 065	0,010 108	8,18914	8,42266

Der mittlere wahrscheinliche Beobachtungsfehler beträgt bei den NaCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen in der fünften Decimale $\pm$ 2,4, bei den KCl- und NH_4Cl-Lösungen dagegen $\pm$ 1,8.

Die vorstehenden Tabellen sowie die Reibungscurven für 15° C. in Fig. 2 15 zeigen, dass die Reibung bei den Chlornatrium- und den Chlorbariumlösungen mit zunehmendem Salzgehalt wächst, während sie bei den Chlorkalium- und den Chlorammoniumlösungen Anfangs abnimmt, um nachher wieder zuzunehmen, sodass die Reibungsconstante bei der Temperatur 15° C. für alle Concentrationen selbst kleiner bleibt als die Constante für Wasser. Dabei fällt, wie schon

Sprung[1]) festgestellt hat, das Minimum der Reibung auf eine um so höhere Concentration, je tiefer die Temperatur liegt. Dieses eigenthümliche Verhalten, das nach Sprung[2]) auch noch andere Salze, wie Brom- und Jodkalium, salpetersaures und chlorsaures Kali und salpetersaures Ammoniumoxyd besitzen, hat bis jetzt noch keine genügende Erklärung finden können. In jüngster Zeit hat Arrhenius[3]) den beachtenswerthen Versuch gemacht, die Schwierigkeiten durch die Annahme von Dissociation der einzelnen Molecüle in ihre Ionen zu heben. Mit Clausius[4]) ist er der Ansicht, dass ein Theil der Molecüle eines Electrolytes in seine Ionen, die eine voneinander unabhängige Bewegung haben sollen, dissociirt ist, während die Ionen der übrigen Molecüle miteinander fest verbunden bleiben. Erstere Molecüle nennt er active, letztere dagegen inactiv. In äusserster Verdünnung setzen sich alle inactiven in active Molecüle um.

Auf Grund der nach Ostwald[5]) feststehenden Thatsache, dass bei der electrolytischen Leitung der Flüssigkeiten die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von der Zahl der in ihnen enthaltenen Atome abhängt, und zwar so, dass sie mit der Zusammengesetztheit der wandernden Complexe abnimmt, glaubt Arrhenius den activen Molecülen eine verringernde Einwirkung, den inactiven dagegen, da sie zusammengesetzter sind, eine vergrössernde Einwirkung auf die innere Reibung zuschreiben zu dürfen. In einer Lösung, welche eine geringere Reibung als Wasser hat, würde somit der negative Einfluss der in grosser Anzahl vorhandenen activen Molecüle den positiven der inactiven überwiegen. Da nun bei zunehmender Concentration die activen Molecüle gegen die inactiven zurücktreten, so wäre danach auch das fernere Verhalten eben dieser Salzlösungen, ihre Reibung bei grösserem Salzgehalt wieder zu vergrössern, erklärbar.

Um aber die Richtigkeit der Annahmen von Arrhenius nachzuweisen, wäre es vor allen Dingen erforderlich,

1) A. Sprung, Pogg. Ann. **159.** p. 1. 1876.
2) A. Sprung, l. c.
3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 296 u. 631. 1887.
4) Clausius, Pogg. Ann. **101.** p. 338. 1857.
5) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 98. 1887.

Werthe der Reibungsconstanten bei 15° C.

——— Curven der beobachteten Werthe.
------- Curven der berechneten Mittelwerthe.
1 mm = 4 Einheiten der 5. Decimale.

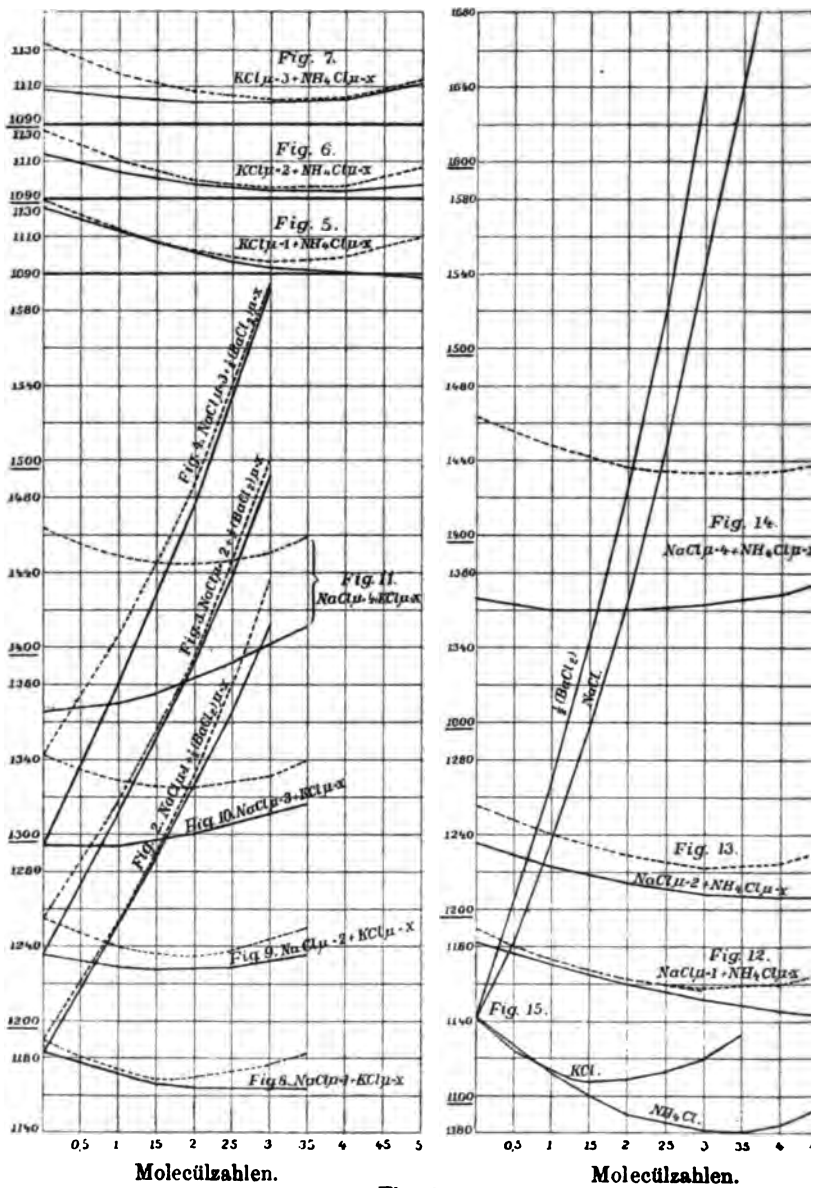


Fig. 2 1—15.

en Activitätscoëfficienten α, d. i. das Verhältniss zwischen er Anzahl der activen und der Summe der activen und inctiven Molecüle, für verschiedene Concentrationsgrade bei estimmten Temperaturen aufzustellen. Es müsste dann in llen Fällen ein Parallelismus zwischen Activitäts- und Reiungscoëfficienten vorhanden sein. Arrhenius[1]) hat nun ie Activitätscoëfficienten unter der Annahme, dass 1 g des alzes in 1 l Wasser gelöst worden ist, berechnet und für $BaCl_2 : \alpha = 0{,}77$, für $NaCl : \alpha = 0{,}82$, für $NH_4Cl : \alpha = 0{,}84$ und ir $KCl : \alpha = 0{,}86$ gefunden. Eine gewisse Analogie zwischen ctivitäts- und Reibungscoëfficienten lässt sich hiernach icht verkennen. Nach den gezeichneten Curven in Fig. 2 15 olgen bei der angegebenen Verdünnung die erwähnten Salze a Bezug auf die Grösse ihrer Reibung so aufeinander, wie an es dann nach den Werthen ihrer Activitätscoëfficienten rwarten muss. Diejenigen Salzlösungen, welche die relativ rösste Anzahl von activen Molecülen enthalten, haben die elativ kleinste Reibung.

B. Mischungen von Lösungen.

1. Mischungen gleicher Raumtheile verschieden concentrirter Lösungen desselben Salzes.

Tabelle 5. $NaCl\mu + NaCl\mu_1$.

μ	μ_1	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}
1	2	1,0592	0,012 951	+52	0,011 513	+42
	3	1,0792	0,013 651	+244	0,012 147	+207
	4	1,0974	0,014 475	+619	0,012 878	+523
	5	1,1160	0,015 435	+1332	0,013 745	+1073
2	3	1,0974	0,014 475	+72	0,012 878	+68
	4	1,1160	0,015 435	+307	0,013 745	+248
	5	1,1343	0,016 518	+897	0,014 682	+728
3	4	1,1343	0,016 518	+116	0.014 682	+110
	5	1,1524	0,017 833	+474	0,015 839	+370
4	5	1,1702	0,019 315	+191	0,017 089	+167

Tabelle 6.

$\frac{1}{2}(BaCl_2)\mu + \frac{1}{2}(BaCl_2)\mu_1$.

μ	μ_1	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}
1	2	1,1334	0,013 413	+50	0,011 967	+36
	3	1,1765	0,014 238	+297	0,012 722	+265
2	3	1,2212	0,015 203	+108	0,013 615	+90

1) S. Arrhenius, l. c. p. 635.

Tabelle 7.

$KCl\mu + KCl\mu_1$.

μ	μ_1	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}
1	2	1,0680	0,011 065	+48	0,009 923	+43
	3	1,0899	0,011 085	+102	0,009 980	+84
2	3	1,1116	0,011 105	+44	0,010 045	+33

Tabelle 8.

$NH_4Cl\mu + NH_4Cl\mu_1$.

μ	μ_1	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}
1	2	1,0231	0,011 000	+21	0,009 845	+20
	3	1,0306	0,010 913	+65	0,009 806	+53
	4	1,0376	0,010 862	+133	0,009 789	+122
	5	1,0445	0,010 826	+271	0,009 794	+222
2	3	1,0376	0,010 862	+8	0,009 789	+11
	4	1,0445	0,010 826	+61	0,009 794	+58
	5	1,0520	0,010 810	+179	0,009 813	+144
3	4	1,0520	0,010 810	+34	0,009 813	+33
	5	1,0582	0,010 861	+85	0,009 897	+54
4	5	1,0648	0,010 906	+57	0,009 967	+36

In den letzten vier Tabellen sind ebenso wie in allen späteren Tabellen der Einfachheit halber nur die angenäherten Molecülzahlen μ angegeben. Δ bedeutet immer die Differenz zwischen dem arithmetischen Mittel der Reibungsconstanten der einzelnen Lösungen vor der Mischung bei derselben Temperatur und dem angegebenen beobachteten Reibungscoëfficienten der Mischung.

Man sieht, dass für alle vier Salze bei den beiden Beobachtungstemperaturen von 15° C. und 20° C. der beobachtete Reibungscoëfficient der Mischung stets kleiner ist als der berechnete Mittelwerth. Die Differenz Δ nimmt von Null aus, in welchem Falle gleich concentrirte Lösungen mit einander gemischt sind, immer mehr zu, je weiter die Concentrationsgrade der gemischten Lösungen auseinander liegen. Δ_{15} ist dabei stets grösser als Δ_{20}.

„Somit lassen sich von den NaCl-, $\frac{1}{2}BaCl_2$-, KCl- und NH_4Cl-Lösungen nur diejenigen Lösungen ein und desselben Salzes als correspondirende auffassen, die gleichen Salzgehalt oder gleiche Molecülzahl besitzen.“

b. Mischungen gleicher Raumtheile von Lösungen verschiedener Salze.

α. Mischungen der NaCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen.

Tabelle 9.

$NaCl\,\mu = 1 + \frac{1}{2}(BaCl_2)\,\mu = x$ (Fig. 2 2.)

	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log *a*	log *b*
	1,0196	0,011 826	+71	0,010 482	+42	8,28376	8,62000
,5	1,0417	0,012 146	+41	0,010 779	+25	8,29228	8,61195
	1,0646	0,012 520	+1	0,011 125	−1	8,30243	8,60398
,5	1,0868	0,012 863	+21	0,011 444	+21	8,31139	8,59652
	1,1082	0,013 249	+53	0,011 807	+35	8,32045	8,58625
5	1,1305	0,013 633	+146	0,012 159	+130	8,33085	8,58078
	1,1540	0,014 128	+241	0,012 617	+208	8,34337	8,57256

Der mittlere wahrscheinliche Beobachtungsfehler beträgt er wie in den beiden folgenden Tabellen in der fünften ecimale ± 2,3. Die Mittelwerthe sind stets grösser als e beobachteten Reibungsconstanten. Beide Werthe nähern ch jedoch bei beiden Versuchstemperaturen für $\mu = 1$ auf n Minimum. Trägt man, wie es in Fig. 2 2 geschehen ist, e beobachteten Werthe und die entsprechenden Mittelerthe als Ordinaten, die Concentration als Abscissen auf,) berühren sich die Curven einander bei $\mu = 1$.

„Die NaCl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 1$ correpondirt demnach mit der $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösung von derselben Molecülzahl."

Tabelle 10.

$NaCl\ \mu = 2 + \frac{1}{2}(BaCl_2)\,\mu = x$. (Fig. 2 3.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log *a*	log *b*
)	1,0398	0,012 355	+190	0,010 962	+155	8,30013	8,61313
	1,0843	0,013 110	+ 59	0,011 666	+ 50	8,31911	8,59511
,5	1,1059	0,013 475	+ 57	0,012 008	+ 49	8,32777	8,58621
	1,1276	0,013 934	+ 16	0,012 412	+ 5	8,34332	8,58895
,5	1,1502	0,014 369	+ 58	0,012 834	+ 47	8,35038	8,57161
	1,1730	0,014 942	+ 75	0,013 345	+ 73	8,36751	8,57206

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass eine Berührung r beiden Reibungscurven (Fig. 2 3) für beide Temperaturen i $\mu = 2$ vorhanden ist, wenn man berücksichtigt, dass die

dieser Molecülzahl entsprechenden Differenzen Δ innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegen. „Die NaCl-Lösung von der Molecülzahl $\mu=2$ correspondirt demnach mit der $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösung von derselben Molecülzahl."

Tabelle 11.

NaCl $\mu = 3 + \frac{1}{2}(BaCl_2)$ $\mu = x$. (Fig. 2 4.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0592	0,012 951	+486	0,011 513	+403	8,31625	8,60160
1	1,1029	0,013 798	+263	0,012 297	+218	8,33798	8,58594
2	1,1461	0,014 756	+ 81	0,013 167	+ 67	8,36417	8,57782
3	1,1911	0,015 891	+ 18	0,014 200	+ 16	8,39309	8,56882

Auch diese Tabelle lässt erkennen, dass eine Berührung der beiden Reibungscurven bei $\mu = 3$ (Fig. 2 4) für beide Temperaturen stattfindet. Somit sind auch die NaCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen von der Molecülzahl $\mu = 3$ als correspondirende anzusehen. Da die Löslichkeit des Chlorbariums die höchste hier angewandte Concentration von $\mu = 3$ nur wenig überschreitet, so ist es unzweckmässig, noch weitere Versuchstabellen mit concentrirteren Chlornatriumlösungen aufzustellen.

Als Resultate der in den drei letzten Tabellen angegebenen Versuche lassen sich folgende Sätze aussprechen:

1. „Die correspondirenden Chlorbariumlösungen stehen für den Reibungscoëfficienten in dem Molecülzahlenverhältniss 1 : 1. Dieses Verhältniss findet durch alle Concentrationsgrade hindurch statt."

2. „Die Reibungsconstante der Gemische von nicht correspondirenden Chlornatrium- und Chlorbariumlösungen ist in allen Fällen kleiner als der berechnete Mittelwerth aus den entsprechenden Constanten der Einzellösungen vor der Mischung. Der Unterschied der berechneten und gefundenen Werthe nimmt in dem Maasse zu, in welchem die Molecülzahlen der Einzellösungen verschiedener werden."

β. Mischungen der KCl- und NH_4Cl-Lösungen.

Tabelle 12.

KCl $\mu = 2$ + NH_4Cl $\mu = x$. (Fig. 2 6.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0457	0,011 140	+122	0,009 952	+81	8,23966	8,57107
1	1,0533	0,011 042	+ 65	0,009 907	+45	8,22587	8,54281
2	1,0602	0,010 983	+ 16	0,009 881	+12	8,21768	8,52548
3	1,0676	0,010 956	− 1	0,009 889	− 2	8,20948	8,50388
4	1,0742	0,010 945	+ 28	0,009 917	+22	8,20092	8,47826
5	1,0812	0,010 974	+101	0,009 967	+77	8,19702	8,46182

Der mittlere wahrscheinliche Beobachtungsfehler liegt hier wie in den beiden nächsten Tabellen in der fünften Decimale zwischen ±1,8. Innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen sinkt in dieser Tabelle die Differenz Δ_{15} und Δ_{20} auf Null herab für $\mu = 3$, sodass sich die in Fig. 6 gezeichneten Reibungscurven für diese Molecülzahlen berühren müssen.

„Zu der KCl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 2$ gehört demnach als correspondirende die NH_4Cl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 3$."

Tabelle 13.

KCl $\mu = 1$ + NH_4Cl $\mu = x$. (Fig. 2 5.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0225	0,011 247	+ 43	0,009 990	+ 29	8,25691	8,60675
1	1,0304	0,011 129	+ 6	0,009 930	+ 8	8,24196	8,57865
1,5	1,0347	0,011 072	− 2	0,009 896	+ 2	8,23568	8,56745
2	1,0379	0,011 021	+ 6	0,009 880	− 1	8,22694	8,54832
2,5	1,0424	0,010 981	+ 21	0,009 857	+ 13	8,22241	8,53972
3	1,0454	0,010 939	+ 45	0,009 836	+ 37	8,21708	8,52886
4	1,0528	0,010 903	+ 98	0,009 839	+ 86	8,20797	8,50566
5	1,0600	0,010 889	+214	0,009 856	+174	8,20097	8,48550

In dieser Tabelle unterscheiden sich die gefundenen Reibungsconstanten und ihre zugehörigen berechneten Mittelwerthe von $\mu = 1$ bis $\mu = 2$ nur sehr wenig. Die Reibungscurven laufen, wie Fig. 2 5 zeigt, unter äusserst spitzem Winkel gegeneinander, und die Curve der Mittelwerthe legt sich an die Curve der gefundenen Werthe von $\mu = 1$ bis $\mu = 2$ sehr eng an, sodass eine genaue Bestimmung des Berührungspunktes unmöglich ist. Unter Berücksichtigung der Tab. 15

erscheint es jedoch höchst wahrscheinlich, dass der Berührungspunkt beider Curven bei $\mu = 1{,}5$ liegt. „Demnach correspondirt aller Wahrscheinlichkeit nach die KCl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 1$ mit der NH_4Cl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 1{,}5$."

Tabelle 14.

KCl $\mu = 3$ + NH_4Cl $\mu = x$. (Fig. 27.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0680	0,011 065	+261	0,009 923	+208	8,22794	8,54611
1	1,0752	0,011 028	+143	0,009 928	+122	8,21799	8,52109
2	1,0821	0,011 006	+ 57	0,009 945	+ 46	8,20919	8,49681
3	1,0890	0,011 008	+ 11	0,009 976	+ 9	8,20303	8,47696
4	1,0956	0,011 039	− 2	0,010 033	+ 3	8,19833	8,45757
4,5	1,0992	0,011 067	− 8	0,010 068	+ 3	8,19763	8,45147
5	1,1021	0,011 122	+ 17	0,010 127	+ 15	8,19784	8,44501

Auch die nach dieser Tabelle gezeichneten Reibungscurven in Fig. 27 treten unter sehr spitzem Winkel einander nahe und schmiegen sich zwischen $\mu = 3$ und $\mu = 5$ sehr eng aneinander, sodass die Lage des Berührungspunktes nicht genau zu ersehen ist. Berücksichtigt man aber die Ergebnisse der Tabellen 15 und 16, so ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass der Berührungspunkt auf $\mu = 4{,}5$ fällt und dass also die KCl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 3$ mit der NH_4Cl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 4{,}5$ correspondirt.

Fassen wir die Resultate der drei letzten Tabellen zusammen, so ergeben sich folgende Sätze:

„Die correspondirenden Chlorkalium- und Chlorammoniumlösungen besitzen höchst wahrscheinlich das Molecülzahlverhältniss 2 : 3."

„Das Gemisch der nicht correspondirenden Chlorkalium- und Chlorammoniumlösungen hat stets eine geringere Reibung als das arithmetische Mittel aus den Constanten der einfachen Lösungen angibt."

Die wenigen negativen Differenzen Δ sind auf Beobachtungsfehler zurückzuführen.

Verfolgt man in den einzelnen Versuchsreihen den Gang der Reibungscoëfficienten η_{15} und η_{20}, so bemerkt man, dass die Reibung mit zunehmender Concentration der NH_4Cl-

Lösung bis zu einem Minimum abnimmt und dann wieder wächst. Dieses Minimum fällt für η_{15} stets auf eine höhere Molecülzahl als für η_{20}, sodass für jede einzelne Mischungsreihe der früher erwähnte Sprung'sche Satz gültig ist. Vergleicht man nun aber weiter die einzelnen Mischungsreihen mit einander, so liegt das erwähnte Minimum η_{15} und η_{20} bei einer um so kleineren Molecülzahl, je grösser die Concentration der KCl-Lösung ist. Wie aus nachfolgenden Zusammenstellungen der Reibungswerthe zu ersehen ist, tritt ganz die analoge Erscheinung ein, wenn bestimmte NH_4Cl-Lösungen von verschiedenem Salzgehalt gemischt werden.

Tabelle 15.

	$NH_4Cl\,\mu=1+KCl\,\mu=x$		$NH_4Cl\,\mu=2+KCl\,\mu=x$		$NH_4Cl\,\mu=3+KCl\,\mu=x$	
μ	η_{15}	η_{20}	η_{15}	η_{20}	η_{15}	η_{20}
0	0,011 267	0,009 992	0,011 129	0,009 924	0,011 900	0,009 844
1	0,011 129	0,009 930	0,011 032	0,009 880	0,010 939	0,009 886
2	0,011 042	0,009 907	0,010 983	0,009 881	0,010 956	0,009 889
3	0,011 028	0,009 928	0,011 006	0,009 945	0,011 008	0,009 976

	$NH_4Cl\,\mu=4+KCl\,\mu=x$		$NH_4Cl\,\mu=5+KCl\,\mu=x$	
μ	η_{15}	η_{20}	η_{15}	η_{20}
0	0,010 913	0,009 806	0,010 862	0,009 780
1	0,010 903	0,009 839	0,010 889	0,009 856
2	0,010 945	0,009 917	0,010 974	0,009 967
3	0,011 039	0,010 033	0,011 122	0,010 127

Nach diesen Erörterungen lässt sich der Sprung'sche Satz für Gemische von KCl- und NH_4Cl-Lösungen in folgender veränderter Form aussprechen:

„Mischt man eine bestimmt concentrirte Lösung des einen Salzes der Reihe nach mit verschieden concentrirten Lösungen des anderen Salzes, so fällt das Minimum der Reibung auf eine um so höhere Concentration der zweiten Salzlösung, je tiefer die Temperatur und je geringer der Salzgehalt der ersten Lösung ist."

Dass dieser Satz auch für die anderen früher genannten Salze, welche die Reibung des Wassers verkleinern, Gültigkeit hat, kann wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden.

γ. Mischungen der NaCl- und KCl-Lösungen.

Tabelle 16.

NaCl $\mu = 1$ + KCl $\mu = x$. (Fig. 2 8.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0196	0,011 826	+ 71	0,010 482	+42	8,28376	8,62000
0,5	1,0311	0,011 768	+ 33	0,010 450	+26	8,27725	8,60851
1	1,0426	0,011 722	+ 26	0,010 440	+17	8,26868	8,59007
1,5	1,0537	0,011 661	+ 49	0,010 408	+35	8,26145	8,57647
2	1,0651	0,011 658	+ 62	0,010 431	+40	8,25572	8,56078
3	1,0873	0,011 659	+125	0,010 471	+98	8,24724	8,53622

Der mittlere wahrscheinliche Beobachtungsfehler beträgt hier und in allen folgenden Tabellen in der fünften Decimalstelle ±1,9.

Die Reibungscurven der gefundenen Werthe von η_{15} und η_{20} nähern sich den entsprechenden Curven der Mittelwerthe bei $\mu = 1$ auf ein Minimum. Für η_{20} kann man noch annehmen, dass die beiden zugehörigen Curven bei $\mu = 1$ einen Berührungspunkt haben, da sich die Differenz $\Delta_{20} = +17$ noch auf Beobachtungsfehler zurückführen lässt. Für η_{15} dagegen (Fig. 2 8) ist das Vorhandensein eines Berührungspunktes der beiden Reibungscurven unwahrscheinlich. Somit correspondirt die Chlornatriumlösung von der Molecülzahl $\mu = 1$ für die Reibung bei der höheren Temperatur von 20° C. mit der Chlorkaliumlösung von der Molecülzahl $\mu = 1$, für die Reibung bei der niedrigeren Temperatur von 15° C. aber nicht mehr.

Tabelle 17.

NaCl $\mu = 2$ + KCl $\mu = x$. (Fig. 2 9.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0398	0,012 355	+190	0,010 962	+155	8,30013	8,61313
1	1,0622	0,012 289	+107	0,010 963	+ 87	8,28534	8,57954
1,5	1,0730	0,012 259	+ 98	0,010 961	+ 74	8,27910	8,56511
2	1,0841	0,012 275	+ 93	0,010 989	+ 75	8,27680	8,55703
2,5	1,0951	0,012 277	+101	0,011 018	+ 78	8,27141	8,54131
3	1,1059	0,012 334	+ 98	0,011 077	+ 84	8,27183	8,53663
3,5	1,1167	0,012 351	+148	0,011 116	+115	8,26775	8,52277

Die Curven der Mittelwerthe und der gefundenen Werthe laufen für diese Mischungsreihe zwischen $\mu = 1$ und $\mu = 3$ in einiger Entfernung ziemlich parallel nebeneinander her und berühren sich nicht (Fig. 2 9). Ihre grösste Annäherung

werden sie, wenn man noch die vorige Tabelle mit berücksichtigt, sicher bei $\mu = 2$ erreichen. Eine correspondirende KCl-Lösung besitzt also die NaCl-Lösung von der Molecülzahl $\mu = 2$ für die Reibung bei den beiden Versuchstemperaturen nicht. Dasselbe ist auch der Fall für die höher concentrirten NaCl-Lösungen, wie folgende beiden Tabellen erkennen lassen.

Tabelle 18.

NaCl $\mu = 3$ + KCl $\mu = x$. (Fig. 2 10.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0592	0,012 951	+486	0,011 513	+403	8,31625	8,60160
1	1,0814	0,012 943	+345	0,011 550	+299	8,30710	8,57748
2	1,1027	0,013 006	+254	0,011 645	+218	8,30149	8,55585
3	1,1242	0,013 110	+214	0,011 784	+176	8,29644	8,53107
3,5	1,1353	0,013 170	+220	0,011 850	+180	8,29628	8,52464

Tabelle 19.

NaCl $\mu = 4$ + KCl $\mu = x$. (Fig. 2 11.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0792	0,013 651	+985	0,012 147	+816	8,33669	8,59515
1	1,1006	0,013 705	+782	0,012 234	+661	8,33108	8,57510
1,5	1,1108	0,013 757	+692	0,012 305	+576	8,32835	8,56285
2	1,1224	0,013 842	+617	0,012 401	+508	8,32739	8,55249
2,5	1,1324	0,013 906	+563	0,012 469	+473	8,32747	8,54694
3	1,1429	0,014 016	+507	0,012 567	+440	8,33086	8,54687
3,5	1,1531	0,014 115	+475	0,012 703	+374	8,32582	8,52303

In Tab. 18 fällt die grösste Annäherung der beiden jedesmal zusammengehörigen Reibungscurven für 15° C. und 20° C. auf $\mu = 3$, während dieselbe in Tab. 19 allem Anschein nach bei $\mu = 4$ liegen wird. Letztere Behauptung lässt sich jedoch nicht experimentell bestätigen, da die geringe Löslichkeit des Chlorkaliums die Fortsetzung der Versuchsreihe nicht weiter zuliess.

Werfen wir nun einen Blick auf sämmtliche vier Tabellen, so sehen wir, dass die Differenzen Δ_{15} und Δ_{20} in einer Mischungsreihe mit einer NaCl-Lösung von geringerem Salzgehalt entsprechend kleiner sind als in einer Reihe, in welcher eine NaCl-Lösung mit höherem Salzgehalt gemischt wurde. Da nun in Tab. 16 die Differenz Δ_{20} für $\mu = 1$ so gering war, dass man für η_{20} die betreffenden Lösungen noch

als correspondirend ansehen konnte, auch das entsprechende Δ_{15} nur wenig grösser ist als Δ_{20}, und da ferner diejenigen NaCl- und KCl-Lösungen, für welche in den einzelnen Tabellen Δ_{15} und Δ_{20} ihr Minimum erreichten, in dem Molecülzahlverhältniss 1:1 stehen, so lässt sich mit Sicherheit erwarten, dass die NaCl-Lösungen, deren Molecülzahl unter $\mu = 1$ liegt, mit den KCl-Lösungen von derselben Molecülzahl correspondiren. Diese Folgerung bestätigte sich durch den nachstehenden Versuch:

NaCl $\mu = 0{,}5$ + KCl $\mu = 0{,}5$ (gleiche Volumina gemischt).

d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
1,0210	0,011 547	−10	0,010 238	−2	8,27272	8,61815

Aus diesen Betrachtungen ergeben sich nunmehr folgende Sätze:

„Nur für geringer concentrirte Chlornatriumlösungen, deren Molecülzahl etwa unterhalb $\mu = 1$ liegt, existiren für die Reibung bei 15° C. und 20° C. correspondirende Chlorkaliumlösungen. Die Concentrationsgrenze der Chlornatriumlösungen, bis zu welcher correspondirende Chlorkaliumlösungen auftreten können, liegt um so höher, je höher die Reibungstemperatur ist."

„Die correspondirenden Chlornatrium- und Chlorkaliumlösungen stehen in dem Molecülzahlverhältniss 1:1."

Die Molecülzahlen der correspondirenden KCl- und NH_4Cl-Lösungen standen nach den Versuchen unter β, in dem wahrscheinlichen Verhältniss 2:3, die der correspondirenden NaCl- und KCl-Lösungen aber in dem Verhältniss 1:1; demnach werden die NaCl- und NH_4Cl-Lösungen auch für das Molecülzahlverhältniss 2:3 entweder correspondiren, oder die Differenzen Δ_{15} und Δ_{20} werden in den einzelnen Versuchsreihen für dieses Verhältniss der Molecüle wenigstens ein Minimum besitzen.

δ. Mischungen der NaCl- und NH_4Cl-Lösungen.

Tabelle 20.

NaCl $\mu = 1 + NH_4Cl$ $\mu = x$. (Fig. 2 12.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0196	0,011 826	+ 71	0,010 482	+ 42	8,28376	8,62000
0,5	1,0237	0,011 761	+ 50	0,010 444	+ 33	8,27675	8,60791
1	1,0276	0,011 710	+ 32	0,010 418	+ 25	8,27050	8,59629
1,5	1,0318	0,011 648	+ 29	0,010 396	+ 7	8,26098	8,57650
2	1,0353	0,011 593	+ 41	0,010 364	+ 20	8,25503	8,56575
3	1,0428	0,011 519	+ 72	0,010 329	+ 49	8,24558	8,54666
4	1,0499	0,011 455	+153	0,010 313	+117	8,23428	8,52050
5	1,0565	0,011 430	+270	0,010 327	+208	8,22562	8,49686

Tabelle 21.

NaCl $\mu = 2 + NH_4Cl$ $\mu = x$. (Fig. 2 13.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0398	0,012 355	+190	0,010 962	+155	8,30013	8,61313
1	1,0476	0,012 228	+162	0,010 891	+144	8,28675	8,58938
2	1,0546	0,012 136	+146	0,010 858	+118	8,27331	8,56105
3	1,0616	0,012 094	+144	0,010 858	+112	8,26418	8,53921
4	1,0687	0,012 084	+172	0,010 878	+144	8,25783	8,52146
5	1,0753	0,012 077	+281	0,010 923	+204	8,24753	8,49048

Tabelle 22.

NaCl $\mu = 4 + NH_4Cl$ $\mu = x$. (Fig. 2 14.)

μ	d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
0	1,0792	0,013 651	+985	0,012 147	+816	8,33669	8,59515
1	1,0859	0,013 608	+873	0,012 152	+730	8,32656	8,57139
2	1,0924	0,013 609	+764	0,012 197	+626	8,31910	8,54986
3	1,0991	0,013 642	+688	0,012 246	+571	8,31652	8,53939
4	1,1056	0,013 689	+658	0,012 332	+536	8,31049	8,51691
5	1,1122	0,013 824	+625	0,012 487	+487	8,30889	8,49894

In Tab. 20 ist Δ_{20} für $\mu = 1{,}5$ gering genug, um die betreffenden Lösungen für η_{20} correspondirende nennen zu können, was für η_{15} jedoch nicht mehr zulässig ist. Gleichwohl erreicht auch Δ_{15} bei $\mu = 1{,}5$ seinen Minimalwerth.

In Tab. 21 besitzen die Differenzen Δ_{15} und Δ_{20} bei $\mu = 3$, in Tab. 22 jedenfalls bei der hypothetischen Molecülzahl $\mu = 6$ ihr Minimum. Durch ganz ähnliche Betrachtungen, wie unter γ, kommt man zu dem Schlusse, dass für die Reibung bei beiden Versuchstemperaturen die NaCl-Lösungen und NH_4Cl-Lösungen von geringerem Salzgehalt, als die

Molecülzahl $\mu = 1$ angibt, bei dem Molecülzahlverhältniss 2:3 correspondiren werden.

Der folgende Versuch ergab die Richtigkeit dieses Schlusses.

NaCl $\mu = 0{,}5$ + NH_4Cl $\mu = 0{,}75$ (gleiche Volumina gemischt).

d_{15}	η_{15}	Δ_{15}	η_{20}	Δ_{20}	log a	log b
1,0157	0,011 512	−7	0,010 213	−2	8,26985	8,61415

Somit gelten für die NaCl- und NH_4Cl-Lösungen genau dieselben Gesetze wie unter γ, nur stehen die Molecüle der correspondirenden Lösungen in dem Verhältniss 2:3.

Der früher für Mischungen von KCl- und NH_4Cl-Lösungen aufgestellte — veränderte Sprung'sche — Satz hat auch noch, wie leicht aus den Tabellen 16—22 ersichtlich ist, für Mischungen von NaCl-Lösungen einerseits und KCl- und NH_4Cl-Lösungen andererseits Gültigkeit, jedoch mit der Beschränkung, dass nur eine NaCl-Lösung der Reihe nach mit den verschiedenen Lösungen des einen der beiden letzten Salze gemischt wird und nicht umgekehrt.

Was nun noch die Chlorbariumlösungen anbetrifft, so werden sich dieselben den KCl- und NH_4Cl-Lösungen gegenüber ganz ebenso verhalten, wie die NaCl-Lösungen, da ja die correspondirenden NaCl- und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$-Lösungen in dem Molecülzahlverhältniss 1:1 standen. Genauere Untersuchungen mit solchen Lösungsgemischen habe ich jedoch nicht angestellt.

§ 4. Schluss.

Die gefundenen Resultate der vorstehenden Arbeit mögen zum Schlusse nochmals kurz zusammengefasst werden.

1. Von den Chlornatrium-, Chlorbarium-, Chlorkalium- und Chlorammoniumlösungen sind diejenigen Lösungen ein und desselben Salzes in Bezug auf innere Reibung bei 15° C. und 20° C. als correspondirende aufzufassen, die in der Volumeneinheit bei bestimmter Temperatur eine gleiche Anzahl Grammmolecüle enthalten.

2. Von den unter 1. genannten Lösungen correspondiren für die Reibung bei 15° C. und 20° C. ferner miteinander die Lösungen von:

α. NaCl $\mu = n$ und $\frac{1}{2}(BaCl_2)$ $\mu = n$,
β. KCl $\mu = n$ „ NH_4Cl $\mu = \frac{3}{2}n$,
γ. NaCl $\mu = n$ „ KCl $\mu = n$,
δ. NaCl $\mu = n$ „ NH_4Cl $\mu = \frac{3}{2}n$,

die Lösungen unter α. und β. bei allen Concentrationsgraden, diejenigen unter γ. und δ. aber nur bei geringerem Salzgehalt, wenn im allgemeinen $\mu < 1$ ist. Die Concentrationsgrenze der letzteren Lösungen, bis zu welcher correspondirende Lösungen vorhanden sein können, ist jedoch noch von der Temperatur abhängig. Sie liegt um so höher, je höher die Temperatur ist, bei welcher die Reibung stattfindet.

3. Die Reibungsconstante der Mischung irgend zweier Lösungen ist stets kleiner als das arithmetische Mittel aus den Constanten der Einzellösungen. Die Differenz beider Werthe wird um so grösser, je mehr sich das Molecülzahlverhältniss der einzelnen Lösungen von demjenigen der correspondirenden Lösungen entfernt. Während diese Differenz für wirklich correspondirende Lösungen annähernd Null ist, erreicht sie bei den höher concentrirten Lösungen der unter γ. und δ. angegebenen Salze für dasselbe Molecülzahlverhältniss, für welches die geringer concentrirten Lösungen derselben Salze correspondiren, nur ein Minimum, das weit von Null verschieden sein kann.

4. Mischt man eine bestimmt concentrirte Lösung der vier genannten Salze der Reihe nach mit verschieden concentrirten Lösungen eines Salzes, das die Reibung des Wassers verringert, so nimmt die Reibung der Mischung anfangs bis zu einem Minimum ab, um dann wieder grösser zu werden. Dieses Minimum fällt auf eine um so höhere Concentration der zweiten Lösung, je tiefer die Reibungstemperatur und je geringer die Concentration der ersten Lösung ist.

Forst i. L., Januar 1891.

VII. *Ueber den Ursprung des Banden- und Linienspectrums; von H. Kayser.*

Es wird heute wohl allgemein anerkannt, dass eine grosse Anzahl von Elementen zwei sehr verschieden aussehende Spectren, das Banden- und das Linienspectrum, geben können. Ebenso allgemein zugegeben wird, dass ersteres bei niedriger, letzteres bei höherer Temperatur auftritt. Aber über den Ursprung der Spectren herrscht noch Meinungsverschiedenheit: während fast alle Spectroscopisten in der Annahme übereinstimmen, das Bandenspectrum rühre von einem anderen Molecül her, als das Linienspectrum, ersteres entspreche einem Molecül mit weit mehr Atomen, letzteres einem stark dissociirten Molecül mit weniger Atomen, vertritt A. Wüllner eine andere Ansicht. Nach ihm ist das emittirende Molecül unverändert dasselbe, aber die Dicke und Dichte des emittirenden Dampfes ist von Einfluss. Er geht dabei von einer durch Zöllner[1]) aus dem Kirchhoff'schen Satze gezogenen Consequenz aus: bezeichnen wir mit ε das Emissionsvermögen einer Schicht von der Dicke 1, mit α ihr Absorptionsvermögen, mit e das Emissionsvermögen eines absolut schwarzen Körpers, alles bezogen auf die gleiche Wellenlänge und Temperatur, so ist $\varepsilon = \alpha e$. Haben wir eine Schicht von der Dicke d, so emittirt dieselbe $E = [1 - (1 - \alpha)^d]e$; da α ein ächter Bruch, nähert sich $(1 - \alpha)^d$ mit wachsendem d der Null, also E nähert sich e. Wenn also α für alle Wellenlängen von Null verschieden ist, muss das Spectrum ein continuirliches werden, nnd vor dieser Grenze muss für jede Wellenlänge die Intensität wachsen. Es können also neue, vorher nicht gesehene, Wellenlängen sichtbar werden, es können aber niemals Lichtmaxima verschwinden bei zunehmender Dicke der Schicht.

Der Kirchhoff'sche Satz würde folglich die Entstehung des Bandenspectrums aus dem Linienspectrum durch

1) Zöllner, Pogg. Ann. 142. p. 88. 1871.

zunehmende Dicke nur dann ergeben können, wenn zu den hellen Linien des Linienspectrums nur noch neue Maxima hinzugefügt zu werden brauchten, um das Bandenspectrum zu erhalten. Das ist indess, wie auch Wüllner zugibt[1]), durchaus nicht der Fall. Wüllner ist daher gezwungen, erstens eine andere Temperatur für das Bandenspectrum anzunehmen, als für das Linienspectrum, und zweitens vor allem die Hypothese einzuführen, α sei für verschiedene Wellenlängen eine verschiedene Function der Temperatur. Damit kann er dann erklären, dass die Lichtmaxima des Banden- und Linienspectrums an ganz anderen Stellen liegen.

Wüllner geht aber mit Zöllner noch einen Schritt weiter: Die Absorption hängt, wie in vielen Fällen nachgewiesen, nur von der Zahl der getroffenen Molecüle ab; daher soll es einerlei sein, ob wir die Dicke der Schicht vermehren, oder ihre Dichte, sodass, wenn wir die Dichte einer emittirenden Dampfschicht mit δ bezeichnen, auch die Gleichung gelten soll: $E = [1 - (1 - \alpha)^{\delta}]e$.

Sehen wir nun zu, was für Erscheinungen aus diesen Annahmen folgen müssten. Wenn wir bei constanter Temperatur die Dicke oder Dichte einer Gasmasse steigern, so dürfte eine Verschiebung der Maxima nicht eintreten, sondern sie müssten heller werden, und daneben müssten noch neue sichtbar werden. Wenn wir dagegen Dichte und Dicke ganz oder nahezu ungeändert lassen und die Temperatur ändern, so müssten die Maxima sich verschieben. Wenn man aber schon die Hypothese zulässt, α sei eine verschiedene Function der Temperatur für verschiedene λ, so wird man wenigstens annehmen müssen, α sei stets eine continuirliche Function; denn sonst verlieren wir den Begriff eines bestimmten Spectrums ganz aus den Händen. Dann aber würde bei allmählich geänderter Temperatur eine allmähliche Aenderung des Spectrums eintreten, die hellen Linien würden sich allmählich verschieben, verblassen oder stärker werden können, das Bandenspectrum würde sich bei steigender Temperatur allmählich in das Linienspectrum verwandeln; dieses müsste

1) Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 593. 1879.

aber ebenso weitere Modificationen erfahren — wenn man nicht etwa die neue Hypothese einführen will, von der Temperatur an, wo das Linienspectrum erreicht ist, würden die α für alle Wellenlängen die gleiche Function der Temperatur — kurz das Spectrum eines Elementes wäre überhaupt nichts bestimmtes, sondern bei jeder anderen Temperatur ein wesentlich anderes, wie es auch Wüllner[1]) direct ausspricht. Ferner sollte nach Wüllner's Ansicht „das Bandenspectrum nur dann auftreten, wenn eine relativ dicke Schicht des Gases leuchtet, das Linienspectrum dagegen, wenn die leuchtende Schicht von verschwindender Dicke ist".[2])

Bevor wir diese Consequenzen mit der Erfahrung vergleichen, seien kurz die Consequenzen aus der anderen Hypothese, der der Veränderlichkeit der Molecüle gezogen, damit wir nachher vergleichen können, welche besser mit der Erfahrung übereinstimmen. Bei niedriger Temperatur haben wir zusammengesetzte Molecüle, die daher ein linienreicheres Spectrum geben, das Bandenspectrum. Steigern wir die Temperatur, so kommt eine Grenze, bei welcher die heissesten Molecüle zerfallen; da wir stets die Emission der ganzen Gasmasse beobachten, legt sich auf das Bandenspectrum das lichtschwache Linienspectrum. Je höher die Temperatur steigt, desto mehr Molecüle werden dissociirt, desto heller wird also das Linienspectrum, während das Bandenspectrum verblasst[3]), bis es schliesslich ganz verschwindet. Von da an muss das Spectrum im Grossen und Ganzen unverändert bleiben, falls nicht ein noch weiterer Zerfall bei einer noch höheren Temperaturstufe eintritt, was zwar theoretisch möglich wäre, wofür aber kein sicheres Beispiel bekannt ist, man müsste denn die Thatsache, dass im Funkenspectrum meist einige neue Linien im Vergleich zum Bogenspectrum

---

1) Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 600. 1879.

2) Wüllner, Lehrb. d. Phys. 4. Aufl. 2. p. 299.

3) Es ist daher ein Irrthum, wenn Wüllner (Berl. Sitzungsber. 38. p. 793. 1889) mir die Aussage zuschreibt, das Bandenspectrum verwandle sich sprungweise in das Linienspectrum; dies gilt für jedes einzelne Molecül, nicht aber für eine Gasmenge gerade so, wie bei variabler Dampfdichte zwar jedes Molecül sprungweise zerfällt, aber die Dampfdichte sich doch allmählich ändert.

auftreten, als Beweis einer beginnenden weiteren Dissociation auffassen. Es können sich im allgemeinen nur noch die relativen Intensitäten der Linien etwas ändern, insofern die Stärke der Molecularstösse auf die Schwingungen von Einfluss ist.

Die Dicke der emittirenden Schicht kann nur die Helligkeit des Spectrums vergrössern, weil die Zahl der emittirenden Theilchen zunimmt; sie kann also auch früher zu schwache Linien sichtbar machen. In dieser Beziehung stimmen also beide Theorien völlig überein. Anders ist es in Bezug auf die Dichte: bei zunehmender Dichte wächst erstlich allgemein die Helligkeit, weil wieder die Zahl der emittirenden Theilchen zunimmt; zweitens wird die Dauer der Stosszeiten relativ länger gegen die Zeit der freien Bewegung der Molecüle, d. h. die während des Stosses erzwungenen Schwingungen nehmen an Helligkeit zu, die Linien verbreitern sich; drittens werden bei zunehmender Dichte, wenn die Temperatur niedrig ist, die Molecüle sich zusammen lagern können, complicirter werden, wodurch eventuell also neben dem Linienspectrum das Bandenspectrum auftreten kann.

Nun wollen wir sehen, was die Beobachtungen ergeben haben. Betrachten wir zuerst den Einfluss der Temperatur, so finden wir stets bei niedriger Temperatur das Bandenspectrum, bei höherer das Linienspectrum. Sobald aber einmal letzteres erreicht ist, bleibt es in hohem Grade unveränderlich. In dieser Beziehung ist vielleicht Magnesinm am eingehendsten untersucht, namentlich von Liveing und Dewar; Magnesiumband in Luft verbrennend gibt dasselbe Spectrum, wie Magnesium im Kohlebogen verbrennend, obgleich die Temperatur von 1000—2000° auf 4000—5000° gesteigert ist. Auch die stärksten Inductionsfunken zeigen das gleiche Spectrum; wir wissen freilich recht wenig über die Temperatur des Inductionsfunkens, aber wahrscheinlich liegt sie doch weit über 5000°. Die einzige Wirkung der gesteigerten Temperatur ist hier, ebenso wie bei anderen Elementen, dass einige Linien heller werden, namentlich die ultravioletten. Niemals ist der Fall beobachtet worden, dass eine Linie sich verschöbe. Auch die Selbstumkehrung der Linien können wir dafür anführen, dass in weiten Tempe-

raturgrenzen das Maximum der Emission und Absorption an genau derselben Stelle bleibt. Mir ist nur ein Fall bekannt, wo man nach genauen Messungen eine Verschiebung glaubte beobachten zu können: nämlich bei der Linie D_2; aber dies ist, wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, eine Täuschung: D_2 verbreitert sich nicht gleichmässig nach beiden Seiten, daher scheint sich die Mitte etwas zu verschieben, aber der hellste Theil, die eigentliche Linie bleibt genau an ihrer Stelle.

Viel ungeeigneter zur Untersuchung des Temperatureinflusses sind die Inductionsentladungen in Geissler'schen Röhren; denn einmal wissen wir nie, welche Temperatur wir haben, da E. Wiedemann[1]) zeigte, dass sie zwischen 0° und 100 000° liegen könne, und zweitens bringen wir die angenommenen Temperaturänderungen hauptsächlich durch Aenderung der Dichte hervor. Ich würde daher diese Versuche als nicht entscheidend ganz bei Seite lassen, wenn nicht gerade durch sie Wüllner seine Anschauungen beweisen zu können glaubte. Er[2]) ändert in Geissler'schen Röhren die Dichte und die Stärke der Entladung, und findet, dass mit abnehmender Dichte das Bandenspectrum verblasst, das Linienspectrum heller wird. Da abnehmende Dichte gesteigerter Temperatur entspricht, weil die electrische Wirkung sich auf immer weniger Molecüle vertheilt, so ist das genau das Resultat, welches die moleculare Theorie erwarten lässt. Die Wüllner'sche Hypothese sollte doch das Banden- in das Linienspectrum überführen durch allmähliche Verschiebung und Intensitätsänderung; aber eine Verschiebung hat weder Wüllner noch sonst Jemand jemals beobachtet.[3]) Wenn also Wüllner von einem „allmählichen Uebergang" des einen Spectrums in das andere spricht, so ist darunter ein ganz anderes „allmählich" zu verstehen, als was seine

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 6. p. 298. 1879.

2) Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 590. 1879; Berl. Sitzungsber. 38. p. 793. 1889.

3) Eine Verschiebung ist auch schon dadurch ausgeschlossen, dass nach den neueren Untersuchungen die Linien sowohl des Banden-, als des Linienspectrums nach bestimmten Gesetzen gelagert sind; solche hätten sich aber gar nicht finden lassen, wenn die Linien hin und her schwanken könnten.

Theorie ergibt, ein „allmählich", welches der molecularen Theorie entspricht. Mir scheinen gerade die letzten Wüllner'schen Versuche den schönsten Beweis gegen ihn zu liefern: er findet, dass, je weiter das Entladungsrohr ist, desto mehr bei gleichem Drucke das Bandenspectrum über das Linienspectrum überwiegt; das weitere Rohr hat eben mehr Molecüle, daher bei gleicher Entladung geringere Temperatur und daher weniger dissociirte Molecüle.

Was nun ferner die Dicke der leuchtenden Schicht betrifft, so stimmen beide Theorien darin überein, dass mit wachsender Dicke, wenn Temperatur und Dichte constant bleiben, alle Maxima heller werden. Wenn daher Wüllner[1]) in langen Röhren das Bandenspectrum heller sieht als in kurzen, so ist das durchaus kein Beweis für ihn; er beobachtet eben nur bei solchen Temperaturen, wo Linien- und Bandenspectrum vorhanden sind. Daher wird bei seinen Versuchen mit zunehmender Dicke das Bandenspectrum verstärkt, aber zweifellos wird auch das Linienspectrum heller geworden sein, wenn nicht etwa infolge der verlängerten Schicht die Temperatur gesunken war, wodurch dann allein das Bandenspectrum hätte gewinnen können. Bei hoher Temperatur wird aber nie durch Verlängerung der strahlenden Schicht das Bandenspectrum hervorgerufen, es existirt nicht immer gleichzeitig. Das beweisen die zahlreichen Fälle, in denen man zur Verstärkung des Linienspectrums Geissler'sche Röhren mit Längsdurchsicht benutzt hat.

Mit Hülfe des galvanischen Bogens können wir dünne und dicke Schichten auf hohe Temperatur bringen, aber wir erhalten dabei, sobald die Temperatur die gleiche ist, nur das Linien- oder nur das Bandenspectrum. Im offen brennenden Bogenlicht beträgt die Dicke der leuchtenden Schicht einige Millimeter; lassen wir den Bogen im Innern eines Kohleblocks entstehen, so kann die Dicke der leuchtenden Schicht 50—100 mm betragen. Und doch zeigt die Kohle in beiden Fällen nur das Bandenspectrum und eine Linie des Linienspectrums, nämlich 2478,64; die übrigen Elemente dagegen zeigen in beiden Fällen nur das Linienspectrum, keine Spur von Banden.

1) Wüllner, Lehrb. d. Physik. 4. Aufl. 2. p. 299. 1883.

Wir kommen endlich zum Einfluss der Dichte. Die Versuche zeigen, dass bei zunehmender Dichte nur wenige Linien unverändert bleiben oder höchstens heller werden. Die grosse Mehrzahl dagegen verbreitert sich, entweder nach beiden Seiten oder nur nach der Seite der grösseren Wellen, sehr selten nur nach der Seite der kleineren Wellen. Darin sieht die moleculare Theorie eine Wirkung der Stösse und der erzwungenen Schwingungen, die um so leichter auftreten, je näher sie den Eigenschwingungen der Atome stehen. Die andere Theorie erklärt die Erscheinung gar nicht, die Dichte sollte ja wirken wie die Dicke, d. h. die Linien heller machen, resp. neue hervorbringen. Es wird zwar behauptet, auch die Verbreiterung der Linien sei eine Folge des Kirchhoff'schen Gesetzes; das implicirt aber wieder die neue Hypothese, die α für bestimmte λ seien desto grösser, je näher die λ dem Werthe einer bekannten Emissionslinie liegen.

Der für Entscheidung unserer Frage wichtigste Versuch ist durch Janssen[1]) angestellt. Er füllt eine lange Röhre mit Sauerstoff und beobachtet dessen Absorptionsspectrum bei zunehmender Dicke und bei zunehmender Dichte. Er findet ein Linienspectrum, dessen Dunkelheit proportional der Dicke zunimmt, ebenso proportional der Dichte in gewissen Grenzen. Er findet ferner ein Bandenspectrum, dessen Dunkelheit zunimmt proportional der Dicke der Schicht, aber proportional dem Quadrat der Dichte. Hier haben wir einen Beweis, dass Dichte und Dicke nicht unter allen Umständen äquivalent sind. Die moleculare Theorie erklärt die Erscheinung sehr einfach: bei zunehmender Dichte ballen sich die Molecüle zu grösseren Complexen, sodass die Zahl der zusammengesetzten Molecüle in der Masseneinheit proportional dem Druck wächst; da aber gleichzeitig die Masse der Volumeneinheit proportional dem Druck zunimmt, muss die Zahl der zusammengesetzten Molecüle proportional dem Quadrat der Dichte wachsen, und ebenso die Dunkelheit des von ihnen erzeugten Spectrums. Versuche mit Absorptionsspectren, wie dieser, sind deshalb so wichtig, weil wir hier sicher jeden Temperatureinfluss

1) Janssen, Compt. rend. **102.** p. 1352. 1886.

eliminiren, die Wirkung der Dichte ganz rein beobachten, während die Emissionsspectren in Geissler'schen Röhren stets verschieden gedeutet werden können, je nachdem man der Temperatur oder der Dichte mehr Einfluss zuschreibt. Mir scheint dieser Janssen'sche Versuch durchaus entscheidend zu sein; er zeigt, dass der Zöllner'sche Schluss so lange gilt, als die Molecüle unverändert bleiben — was meines Wissens auch die Anhänger der molecularen Theorie nie bestritten haben; er zeigt aber weiter, dass die Molecüle nicht immer unverändert bleiben, er zeigt endlich, dass sie bei complicirterem Bau das Bandenspectrum geben, bei einfacherem Bau das Linienspectrum. Ist diese Erklärung richtig, so sollte bei immer mehr zunehmender Dichte schliesslich das Linienspectrum ganz verschwinden und nur das Bandenspectrum übrig bleiben. Auch dieser Beweis scheint mir durch Olszewski[1]) erbracht, welcher im flüssigen Sauerstoff nur die Banden, aber keine Spur der Linien sah; freilich kann man hier einwenden, dass die Temperatur viel niedriger war.

Es gibt noch einige neuere Versuche, die sehr schön mit der molecularen Theorie übereinstimmen. E. Wiedemann[2]) zeigte, dass Jod in Schwefelkohlenstoff violettes Licht durchlässt, Jod in Alkohol braun aussieht. Er schloss, dass in letzterem Fall das Molecül complicirter sei, und bewies dies, indem er die Schwefelkohlenstofflösung auf etwa -100^0 abkühlte, bei welcher Temperatur sie die braune Färbung zeigte. — Manche Farbstoffe zeigen in Lösung und fest ein verschiedenes Absorptionsspectrum, offenbar, weil die Molecüle im festen Zustande andere sind, als in Lösung, wahrscheinlich zusammengesetztere. Stenger[3]) zeigte, dass, wenn man die molecularen Aenderungen verhindert, indem man die Farbstofflösung in Gelatinelösung giesst und das Ganze erstarren lässt, das feste Präparat das Absorptionsspectrum der Lösung behält.

Dies sind einige von den Beispielen, die sich zum Be-

1) Olszewski, Wied. Ann. **33.** p. 570. 1888.

2) E. Wiedemann, Sitzungsber. der phys.-med. Societät zu Erlangen. März 1887. Wied. Ann. **41.** p. 299. 1890.

3) Stenger, Wied. Ann. **33.** p. 577. 1888.

weise dafür anführen liessen, dass moleculare Aenderungen stattfinden und dass sie das Spectrum verändern.

Mir scheint, die angeführten Thatsachen sprechen deutlich genug. Sie sprechen nicht etwa gegen Zöllner's Consequenz aus dem Kirchhoff'schen Gesetz, sondern nur gegen dessen unbegrenzte Anwendung durch Wüllner. So lange das Molecül unverändert bleibt, und so lange die Zeit der Stösse ungeändert denselben Bruchtheil der Zeit der freien Bewegung bildet, gilt das Gesetz, darüber hinaus aber nicht, sondern hier muss man die Beschaffenheit und die Bewegung der Molecüle mit berücksichtigen. Sobald das Molecül ein anderer Körper wird, werden ε und α der Kirchhoff'schen Formel ganz andere, das Spectrum ändert sich nicht quantitativ, sondern qualitativ. (Nebenbei sei bemerkt, dass die qualitative Verschiedenheit des Banden- und Linienspectrums schon durch das verschiedene Gesetz der Lagerung der Linien bewiesen wird; für das Bandenspectrum ist das Gesetz durch Deslandres[1]), für das Linienspectrum durch Balmer[2]), Kayser und Runge[3]), Rydberg[4]) aufgestellt.) Nimmt man aber moleculare Aenderungen an, so braucht man die Wüllner'sche Hypothese nicht mehr, dass die Grösse α für jede Wellenlänge eine andere Function der Temperatur sei, und die weiteren oben angeführten Hülfshypothesen. Dass dagegen die Annahme, die Molecüle der Dämpfe zerfielen bei höheren Temperaturen, keine ad hoc ausgesonnene Hypothese, sondern eine zweifellose Thatsache ist, zeigen die in neuerer Zeit so vielfach gefundenen Beispiele von veränderlicher Dampfdichte.

Hannover, December 1890.

1) Deslandres, Compt. rend. **103.** p. 375. 1886; **104.** p 972. 1887.
2) Balmer, Wied. Ann. **25.** p. 80. 1885.
3) Kayser und Runge, Abhandl. d. Berl. Akad. 1890.
4) Rydberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **5.** p. 227. 1890.

VIII. *Ueber die Doppelbrechung schnell gekühlter Glasplatten; von S. Czapski.*

Die Doppelbrechung bezw. Polarisation von Glas, in welchem durch schnelles Erkalten beim Uebergang aus dem weichen in den festen Zustand starke innere Spannungen hervorgebracht sind, war seit Brewster schon öfters Gegenstand der Untersuchung.[1]) In der That bietet dieselbe sowohl vom rein theoretischen Gesichtspunkte aus Anhalte zu Schlüssen über die Ursachen und das Wesen der Doppelbrechung, als auch für den praktischen Optiker bezw. Fabrikanten optischen Glases ein erhebliches Interesse wegen der Störungen, die solches Glas auch schon bei sehr geringem Grade von Spannung in der dioptrischen Wirkung namentlich von grösseren Fernrohrobjectiven verursacht.

Letzterer Umstand bot die Veranlassung für das hiesige Glastechnische Laboratorium, sich mit dieser Frage ebenfalls näher zu beschäftigen. Dabei kam es natürlich vom praktischen Gesichtspunkte im wesentlichen nur darauf an, Mittel und Wege zu finden, um das Eintreten solcher Spannung zu vermeiden bezw. sie, wenn vorhanden, zu beseitigen.

Doch war die Bearbeitung und Lösung auch dieser praktischen Aufgabe nicht ohne ein näheres rein physikalisches Studium der Erscheinungen und ihrer Ursachen möglich.

Ueber die wesentlichen Resultate dieser Arbeiten, welche sich über einen Zeitraum von mehreren Jahren erstreckten und zur Construction eines genügend sicher functionirenden „Feinkühlapparates“ geführt haben, hat Hr. Schott in einer besonderen in Interessentenkreisen verbreiteten „Mit-

1) S. die Literaturangaben bei Kerr, Phil. Mag. (5) 26. p. 321. 1888.

theilung“[1]) kurz berichtet, wegen näherer Details auf spätere Publicationen verweisend.

Ohne diesen vorgreifen zu wollen, möchte ich hier nur in Kürze eine Methode beschreiben, welche gestattet, mehrere Eigenschaften gespannter Glasscheiben zu constatiren, die neuerdings auch Kerr in seiner oben citirten Publication mitgetheilt hat. Während aber die Untersuchungsmethode Kerr's die Benutzung eines — wie er selbst angibt — sehr subtilen und kostbaren Apparates voraussetzt (grosse Kalkspathrhomboëder, Compensator u. dergl.), erfordert die meinige nur die gewöhnlichsten, in jedem Laboratorium vorhandenen Mittel: zwei gewöhnliche Nicols, einen Collimator und ein Fernrohr. Da sonach die Wiederholung dieser Versuche für Jeden ohne Weiteres möglich ist und die ihnen zu Grunde liegende Idee, wie ich glaube, in mancher Hinsicht ein gewisses Interesse beanspruchen kann, so erschien mir eine Veröffentlichung derselben nicht überflüssig, wiewohl sie in den Resultaten gegenüber Kerr's Mittheilungen nichts wesentlich Neues bringt.

Während nämlich Kerr's Methode darauf hinauskommt, den Polarisationszustand und die Verzögerung zu messen, welche ein einzelnes an irgend einer Stelle des comprimirten bezw. dilatirten Glasstückes durchgegangenes enges Strahlenbüschel gegenüber dem durch eine ungespannte Stelle getretenen erfährt, habe ich die dioptrische und Interferenzwirkung betrachtet, welche das ganze Glasstück auf ein es ausfüllendes und durchsetzendes weites Büschel ausübt.

S. Exner[2]) hat vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass ein Cylinder mit planen Endflächen gegenüber einem der Axe parallelen Büschel wie eine Linse wirken kann, nämlich dann, wenn der Brechungsindex des Cylinders von der Axe nach der Peripherie hin zu- oder abnimmt. Diese Thatsache, auf welche Exner durch das Studium der Insectenaugen hingeführt wurde und die er durch Versuche

1) Der Einfluss der Abkühlung auf das optische Verhalten des Glases etc. Mittheilung aus dem Glastechnischen Laboratorium Schott u. Gen. in Jena. S. auch Zeitschr. f. Instr. **10.** p. 41. 1890. Beibl. **14.** p. 497. 1890.

2) S. Exner, Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. **38.** p. 274. 1886.

mit quellenden Gelatinecylindern u. dergl. bestätigte, war an sich, wie Matthiessen später bemerkt hat[1]), nicht ganz neu, indem die Probleme, welche die Bildwirkung in den Augen der Wirbelthiere und Fische, sowie die atmosphärische Strahlenbrechung darbieten, schon früher auf das gleiche Resultat geführt hatten. Immerhin wurde durch Exner's Untersuchungen die Aufmerksamkeit weiterer Kreise auf dieselben gelenkt. Als das eigentlich Merkwürdige an ihnen fällt wohl vor Allem der Widerspruch auf, in welchem sie zu einer rein „geometrisch optischen" Auffassung stehen. Denn unter blosser und strenger Anwendung des Brechungsgesetzes würde folgen, dass auch in einem Cylinder von concentrisch variablem Index ein der Axe paralleles Strahlenbündel keine Ablenkung erfährt, da ja jeder „Strahl" permanent in einer durch planparallele Endflächen begrenzten Schicht constanten Indicis weitergehen müsste. Diese Wirkung wird vielmehr erst verständlich, wenn man die Verzögerung bezw. Beschleunigung betrachtet, welche eine zur Axe senkrechte ebene (oder auch anders gestaltete) Wellenfläche — die Normalfläche des eintretenden Strahlenbündels — von der Axe nach der Peripherie hin erfährt. Durch diese Verzögerung wird ihre Gestalt geändert, und wenn man die austretenden Strahlen wieder als Normalen zu dieser geänderten Wellenfläche construirt, so gelangt man leicht zu dem angegebenen Resultate.

Aehnliche Beobachtungen, wie mit quellenden oder halbeingetrockneten Leim- und Gelatinecylindern kann man nun auch mit Glascylindern machen, welche durch plötzliche Abkühlung — etwa indem man das flüssige Glas unmittelbar in eiserne Röhren giesst — in eine starke radiale Spannung versetzt sind. Denn diese Spannung verursacht einestheils unmittelbar eine Dichteänderung des Glases, wie Schott früher nachgewiesen hat[2]), anderntheils eine Modification des Aethers im Glase, welche ebenfalls als Aenderung des Brechungsindex zum Ausdruck kommt. Solche Cylinder — wie sie Schott auf Anregung von S. Exner im Jahre 1886 hergestellt hat — stellen, auch wenn sie genau plane zur Axe senkrechte End-

1) Matthiessen, Exner's Repert. 22. p. 333. 1886.

2) Schott, Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gew.-Fl. 1879. p. 291.

flächen haben, gleichsam Linsen dar und zwar (gemäss dem Process ihrer Entstehung) innerhalb gewisser Grenzen ihrer Länge stets Concavlinsen von einer Brennweite, die dieser Länge caet. par. umgekehrt proportional ist. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen dieselben auch in parallelem Lichte lebhafte Interferenzerscheinungen, ähnlich denen einer einaxigen zur Axe senkrechten Krystallplatte im convergenten Lichte, d. h. ein System concentrischer farbiger Ringe.

Doch eignen sich solche Cylinder zu einem näheren Studium dieser Erscheinungen aus dem Grunde weniger, weil es sich nicht vermeiden lässt, dass ihre Substanz stark von „Schlieren" durchzogen und auch die Spannung selbst meist nicht regelmässig genug ist. Aus diesem Grunde ist es vortheilhafter, Glasstücke zu untersuchen, welche zwar nicht so starke Wirkungen zeigen wie jene Cylinder, welche aber dafür im Material reiner und im Verlaufe der Spannung regelmässiger sind. Als solche bieten sich am nächsten die Platten dar, welche nach dem gewöhnlichen Verfahren der Glasschmelzerei dadurch erhalten werden, dass man ein rohes Bruchstück reinen Glases in einer Chamotteform durch allmähliches Anwärmen sich erweichen, in der Form auseinanderfliessen und so deren Gestalt, d. h. die einer runden oder vierseitigen Platte annehmen lässt. Wenn man solche „rammollirte" oder „gesenkte" Platten vom Zustande der Erweichung an einigermaassen schnell erkalten lässt, so zeigen auch sie — an den schmalen Seiten anpolirt und im parallelen polarisirten Lichte durch diese hindurch untersucht — deutliche Interferenzphänomene. Dieselben bestehen hier in der Mitte der anvisirten Fläche in ziemlich geraden, in weissem Licht farbigen Streifen, welche den horizontalen Kanten dieser Fläche einigermaassen parallel sind. Und auch diese Platten zeigen eine deutliche dioptrische Wirkung, nämlich gleich der von Cylinderlinsen, deren Axe parallel den anvisirten Kanten ist.

Vergegenwärtigt man sich, in welcher Weise der Uebergang vom weichen zum festen Zustande bei solchen Platten stattfindet, so muss man in der That von vornherein schliessen, dass in ihnen von der Mitte nach den Oberflächen hin ein allmählicher Uebergang von dem *gedehnten* in den *gepressten*

Zustand stattfinden muss, das heisst, es muss in den mittleren Schichten der Platte die Dehnung in radialer Richtung, resp. in der Richtung nach der nächsten Fläche gleicher Spannung hin stärker sein, als die dann senkrechte; in den Randschichten der Platte umgekehrt. *In einer zwischenliegenden Zone muss ein indifferenter Zustand herrschen, sodass sich dort das Glas wie spannungsloses verhält.* Die Zonen gleicher Spannung werden Flächen von nahezu gleichem Charakter wie die Glasoberfläche selbst sein; bei einer Platte speciell, die mittelsten relativ noch platter, die äusseren der Glasoberfläche nahezu parallel. Diese Schlüsse werden von der Untersuchung der Platte durch die Endflächen hindurch zwischen gekreuzten Nicols vollkommen bestätigt. Die zu beobachtenden Interferenzcurven stellen nämlich in der That etwa die Curven gleicher Spannung oder die Querschnitte der betreffenden Flächen gleicher Spannung mit einer zur Blickrichtung normalen Ebene vor. Denn ihre Entstehungsweise ist ja, wie kurz erinnert werden mag, folgende:

Sei OP die Polarisationsrichtung eines in die horizontal liegende Platte eintretenden parallelen Lichtbüschels. Jede Schwingung wird dann in der Platte zerlegt in eine zur Platte (nahezu) parallele OR und eine zu ihr senkrechte OS, da man wenigstens in einem verticalen Mittelschnitt der Platte die Richtungen der Hauptspannungen zweifellos als so gelegen annehmen muss. Der Analysator nimmt von jeder der beiden Componenten nur die in seine Polarisationsebene OA fallende Componente OR', resp. OS' auf, welche beim Austritt miteinander interferiren können. Dieselben haben schon durch die zweimalige Zerlegung eine Phasendifferenz von $^1/_2$ Schwingung erfahren, wie aus der Fig. 1 hervorgeht. Dazu kommt dann die Phasendifferenz, welche in der Spannung, d. h. in dem verschiedenen Brechungsindex der nach OR und der nach OS schwingenden Theile ihren Grund hat.

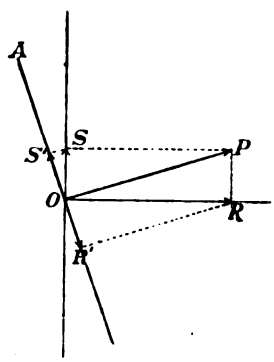


Fig. 1.

Wenn nun die untersuchte Platte durch planparallele

Endflächen begrenzt ist, wie bei uns der Fall, so kann die in parallelem Lichte zwischen gekreuzten Nicols thatsächlich sich darbietende Interferenzerscheinung offenbar nur darin ihren Grund haben, dass die Doppelbrechung im Schnitte *OS* von der Mitte nach dem Rande der Platte ihrer Grösse, resp. ihrem Charakter nach *variirt*. Eine solche Verschiedenheit der Spannung muss man, wie oben bemerkt, nach dem Processe ihrer Entstehung in der That schon a priori annehmen.

Beobachtet man mit weissem Lichte, so sind die Streifen intensiv gefärbt; wendet man monochromatisches Licht an, so sind sie abwechselnd hell und dunkel. Continuität der Variation vorausgesetzt, können wir schliessen, dass von zwei benachbarten hellen oder dunklen Streifen in dem einen die Wegdifferenz der nach *OR* und der nach *OS* polarisirten Strahlen um eine Wellenlänge grösser ist, als im anderen — Umkehrstellen ausgenommen. Eine Umkehrstelle (Symmetrieebene) müssen wir in der horizontalen Mittellinie der Erscheinung annehmen; dies wird auch durch die unverhältnissmässige Breite der Streifen daselbst bestätigt. Zählen wir von dieser Mittellinie an die schwarzen Streifen nach beiden Seiten bis zum Rande, so ist diese Zahl ein genaues Maass für die gesammte Spannung der Platte, wenn man noch die Tiefe und Höhe der letzteren in Anschlag bringt.

In derjenigen Zone, in welcher die Spannung in allen Richtungen gleich ist, daher eine Zerlegung des Lichtes gar nicht stattfindet, sind auch die Wellenlängen von parallel und senkrecht zur Platte polarisirtem Lichte einander gleich, auf Luft bezogen $= \lambda_0$. Der zum Polarisator senkrecht stehende Analysator bewirkt ohne weiteres Auslöschung, also einen schwarzen Streifen. In derjenigen Zone, in welcher der nächste schwarze Streifen liegt, muss die Phasendifferenz des parallel und des senkrecht zur Platte polarisirten Lichtes das kleinstmögliche ungerade Vielfache einer halben Wellenlänge betragen. Da nun durch die Zerlegung selbst schon eine Phasendifferenz von $\frac{1}{2}\lambda$ herbeigeführt ist, so muss die gesammte Phasendifferenz dort $\frac{3}{2}\lambda$ betragen; auf die innerhalb der Platte selbst erfolgte verschiedene Verzögerung der beiden interferirenden Strahlen entfällt also der Betrag λ.

Zwischen zwei anderen benachbarten Interferenzstreifen ist der Wegunterschied ohne weiteres, infolge der verschiedenen Verzögerungen allein je $= \lambda$.

Ist also $\partial\lambda$ der Unterschied der Wellenlängen in Glas des parallel und senkrecht zur Platte polarisirten Strahles in dem der neutralen Zone nächsten Streifen, $\partial\lambda = \lambda_p - \lambda_s$, so ist für diesen:

$$\frac{D}{\lambda} - \frac{D}{\lambda + \partial\lambda} = 1.$$

In jedem folgenden Streifen sind die Wellenlängen der beiden interferirenden Strahlen um dieselbe Grösse $\partial\lambda$ mehr verschieden.

Sind daher von der Symmetrieebene an nach einer Seite hin q Streifen gezählt, so ist der Unterschied der Wellenlängen (in Glas) der beiden senkrecht zu einander polarisirten Strahlen am Rande um $q \cdot \partial\lambda$ grösser als in der Mitte, also bei leicht verständlicher Bezeichnung:

$$(\lambda_{p,R} - \lambda_{s,R}) - (\lambda_{p,M} - \lambda_{s,M}) = q \cdot \partial\lambda.$$

Der Wellenlänge λ entspreche der Brechungsindex n, dem Zuwachs $\partial\lambda$ in jener, der Zuwachs ∂n in diesem. Dann geht unter Benutzung der stets gültigen Beziehungen $\lambda_0 = n\lambda = (n + \partial n)(\lambda + \partial\lambda)$ obige Gleichung einfach über in $-D \cdot \partial n = \lambda_0$, worin ∂n analoge Bedeutung hat, wie vorhin $\partial\lambda$; es wird also auch bei gleichartiger Bezeichnung:

$$(n_{p,R} - n_{s,R}) - (n_{p,M} - n_{s,M}) = q \cdot \partial n = -q\frac{\lambda_0}{D}.$$

Die Differenzen auf der linken Seite dieser Gleichung können wir aber auch anders gruppiren, nämlich:

$$(n_p - n_s)_R - (n_p - n_s)_M = (n_R - n_M)_p - (n_R - n_M)_s$$

setzen. Wir erhalten also in dem Ausdrucke $-q \cdot \lambda_0 / D$ den Betrag, *um welchen der Brechungsexponent von der Mitte nach dem Rande hin für horizontal polarisirtes Licht mehr wächst als für vertical polarisirtes.* Die Zählung der in parallelem Lichte zwischen gekreuzten Nicols sichtbaren Interferenzstreifen in Verbindung mit der Abmessung der Plattenlänge gibt uns alle hierfür nöthigen Data in die Hand.

Die auf der rechten Seite der letzten Gleichung stehenden Differenzen sind nun einer Messung im einzelnen noch

auf einem anderen Wege zugänglich, nämlich indem wir die *dioptrische* Wirkung der Glasplatte für horizontal und vertical polarisirtes Licht heranziehen.

Sei Fig. 2 eine Seitenansicht der Platte, deren Länge $= D$ deren Dicke (Höhe) $= 2r$ ist. Der Brechungsindex der einen Lichtart z. B. der parallel zur Plattenoberfläche polarisirten

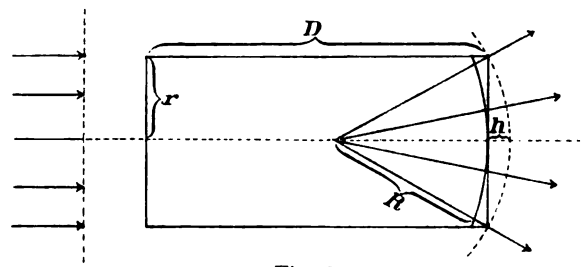


Fig. 2.

(Fig. 1 nach OR schwingenden) sei in der Mittelebene, resp. Axe $= n_M$, seine Wellenlänge $= \lambda_M$. Am Rande seien dieselben Grössen bezw. $= n_R$ und λ_R. Die Wellenlänge des betreffenden Lichtes in Luft ist dann $= \lambda_0 = n_M \lambda_M = n_R \lambda_R$, sodass jedenfalls $(n_R - n_M)/n_R = (\lambda_M - \lambda_R)/\lambda_M$, wofür wir auch setzen können $(n_R - n_M)/n = (\lambda_M - \lambda_R)/\lambda$, wenn n und λ ohne Index die Werthe der betreffenden Grössen für eine mittlere, etwa die Indifferenzzone sind.

Nach x Schwingungen habe das Licht die Axe der Platte durchlaufen, sodass $x = D/\lambda_M$. Am Rande ist der nach x Schwingungen zurückgelegte Weg $= x\lambda_R$. Die Differenz dieser Wege ist also:

$$= x(\lambda_R - \lambda_M) = \frac{D}{\lambda_M}, \qquad (\lambda_R - \lambda_M) = -D\,\frac{n_R - n_M}{n}.$$

Der Rand der Wellenfläche ist um diese Strecke dem Scheitel vorangeeilt, resp. gegen ihn zurückgeblieben. Beim Austritt aus dem Glas in Luft wird diese Differenz n mal vergrössert, erreicht also den Betrag:

$$h = -D(n_R - n_M) = -D\,\Delta n.$$

Nehmen wir — was bei einer mässigen Verzögerungswirkung immer erlaubt sein und durch den Versuch bestätigt wird — den Querschnitt der Wellenfläche nach ihrem Aus-

tritt als kreisförmig (die Wellenfläche selbst als ein Segment eines Kreiscylinders) an, so können wir aus dem Vorstehen oder Zurücktreten des Scheitels um h gegenüber dem in einer gegebenen Entfernung von ihm liegenden Rand in bekannter Weise auf den Radius des betreffenden Kreises schliessen. Derselbe ergibt sich aus diesen Daten zu $R = (r^2/2h) + h/2$. Es folgt also: wenn man durch die Glasplatte nur Licht treten lässt, welches in einer Richtung polarisirt ist, entweder parallel oder senkrecht zur Platte, so muss diesem gegenüber die Platte wie eine Cylinderlinse wirken. Bei schlecht gekühltem Glase (bei welchem ∂n stets > 0) ist das austretende Strahlenbüschel divergent, sein Divergenzpunkt vom vorderen Rande der Platte an gerechnet in einer Entfernung R, welche sich aus der Dicke der Platte und der Deformation der Wellenfläche in ihr berechnen lässt. *Dieser Divergenzpunkt muss nun gemäss der früheren Beachtung verschieden liegen für das senkrecht und das parallel zur Platte polarisirte Licht.*

Ist umgekehrt R gemessen, so kann hieraus in Verbindung mit der Grösse von r h berechnet werden (als Pfeilhöhe eines Kreisabschnittes von gegebener Krümmung und Basis) und hieraus die Grösse $\Delta n = n_R - n_M$. Thun wir dies für parallel (p) und für senkrecht (s) zur Platte polarisirtes Licht einzeln, so erhalten wir die Grössen $(n_R - n_M)_p = \Delta n_p$ und $(n_R - n_M)_s = \Delta n_s$ einzeln, deren Differenz wir aus der Zahl der Interferenzstreifen zwischen gekreuzten Nicols berechnen konnten. Der Index n selbst der Platte braucht hierfür gar nicht bekannt zu sein. Auf den Vergleich dieser beiden Methoden gingen meine Versuche aus.

Graphisch ausgedrückt, kamen diese beiden Methoden darauf hinaus, die Differenz der „Pfeilhöhen" (sinus versus) zweier Kreisbögen zu bestimmen das eine Mal dadurch, dass man die einzelnen Pfeilhöhen misst (dioptrische Beobachtung), das andere Mal dadurch, dass man den gegenseitigen Abstand der beiden Bögen am Rande und am Scheitel bestimmt (Zählung der Interferenzstreifen zwischen gekreuzten Nicols).

Die Beobachtungen selbst waren, wie eingangs hervorgehoben und aus dem Vorstehenden von selbst ersichtlich,

mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft. Ein Collimator und ein Fernrohr von je = 36 mm Oeffnung und 380 mm Objectivbrennweite wurden einander horizontal gegenüber gestellt, zwischen ihnen die zu untersuchende Platte ebenfalls horizontal, die anpolirten planen und einander nahezu parallelen Endflächen senkrecht zur gemeinsamen Axe von Fernrohr und Collimator. Eine etwaige kleine prismatische Wirkung der Platte infolge Nichtparallelität der Endflächen ist ohne Belang; hingegen muss die Bedingung der Ebenheit bei diesen Flächen natürlich erfüllt sein. In der Brennebene des Collimators befindet sich ein horizontaler Spalt, das Fernrohr ist zunächst auf unendlich eingestellt.

Vor den Spalt des Collimators wird ein Nicol gebracht, dessen Hauptschnitt beliebig schräg gegen die Horizontale steht; dieser wird von hinten durch eine Lampe beleuchtet und zunächst das Fernrohr so gerichtet, dass das Bild des Spaltes im Sehfeld erscheint. Wird nun das Ocular des Fernrohrs durch einen Analysator ersetzt und der Auszug so weit vermindert, dass das Auge in den Brennpunkt kommt, so erblickt man durch das Fernrohrobjectiv hindurch das oben erwähnte und kurz skizzirte System von Interferenzstreifen. Durch Verschiebung der Platte seitlich oder vertical kann man alle Theile dieses Systems nach einander in das Sehfeld bringen. Wenn der verticale Mittelschnitt der Platte etwa mit der Fernrohraxe zusammenfällt, so besteht der sichtbare Theil der Interferenzcurven, wie eingangs bemerkt, in graden, annähernd einander und der Platte parallelen Streifen. Die Indifferenzzonen heben sich in weissem Lichte als schwarze Streifen, zu denen die Farbfolge der anderen symmetrisch ist, auf den ersten Blick hervor. Es werden nun die Streifen von der Mitte der Platte nach oben und unten hin gezählt. Hierbei wendet man am besten monochromatisches (Na) Licht an. Aus ihrer Zahl q und der wirksamen Dicke der Platte $2r$ — d. h. entweder deren voller Dicke oder, wenn dieselbe den Durchmesser des Fernrohrobjectivs übersteigt, aus dem letzteren — berechnet sich, wie oben angegeben, die Grösse:

$$\partial n_R - \partial n_M = \Delta n_p - \Delta n_s.$$

Dafür, dass nur parallelstrahliges Licht für die Erschei-

nung mitwirkt, ist bei obiger Anordnung jede mögliche Garantie gegeben.

Wird dann wieder der Analysator durch das Ocular des Polarisators ersetzt und mit dem Hauptschnitt parallel dem Spalt, also horizontal gestellt, so erscheint das Bild dieses Spalts bei einem bestimmten, von dem normalen um einen leicht messbaren Betrag e_p abweichenden Auszug des Oculars scharf. Wird der Polarisator mit dem Hauptschnitt senkrecht zur Platte gestellt, so erscheint der Spalt bei einer anderen, ebenfalls zu messenden Auszuglänge e_s scharf. Aus dieser Veränderung e der Oculareinstellung auf den Spalt unter den oben angegebenen Umständen gegenüber der auf unendlich (ohne Platte) ergibt sich, wenn man noch die Brennweite des Objectivs kennt, nach der Formel $e(a-f)=f^2$ der Abstand a des Centrums der in das Objectiv tretenden, das Bild des Spalts formirenden Büschel vom Objectiv selbst. $a=(f^2/e)+f$ und hieraus der gesuchte Radius R der aus der Vorderfläche der Platte tretenden Strahlen. Man findet so das eine Mal R_p, das andere Mal R_s bei analoger Bezeichnung wie früher und aus diesen Grössen in Verbindung mit der wirksamen (s. oben) Dicke der Platte $=2r$ die Pfeilhöhe h des wirksamen Theils der Wellenfläche, d. i. die Verzögerung der Wellenfläche am Rande gegenüber dem Scheitel, hieraus endlich die Differenz der Brechungsexponenten parallel oder senkrecht zur Platte polarisirten Lichtes an Rand und Mitte.

Auf diese Weise ergaben sich u. A. folgende Werthe der beobachteten und aus ihnen abgeleiteten Grössen.

A runde Scheibe von Crownglas an zwei gegenüberliegenden Stellen des Randes mit planen Endflächen angeschliffen. Entfernung dieser beiden Flächen gleich unserem *D*.

B dieselbe, aber obere und untere Schicht bis zu den Indifferenzzonen abgeblendet.

C parallelipedische Platte von Flintglas. Dimensionen $156 \times 37 \times 175$ mm.

Die gemessenen Grössen sind die Mittelwerthe zahlreicher und zu verschiedenen Zeiten angestellter Beobachtungen.

	D	$2r$	q	e_p	e_s	Δn_p	Δn_s	$\Delta n_p - \Delta n_s$	$\delta n_M - \delta n_R$
A	110	26	8	18,0	9,0	−0,000 0914	−0,000 0468	0,000 0446	0,000 0428
B	110	15	3	18,0	9,0	0303	0155	0148	0161
C	156	36	9	21,5	17,0	1465	1166	0299	0302

wo $\Delta n_p = (n_R - n_M)_p$ $\Delta n_s = (n_R - n_M)_s$

$\delta n_M = (n_p - n_s)_M$ $\delta n_R = (n_p - n_s)_R$.

Wir können aus diesen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen:

1) Eine schnell gekühlte Platte ist in der Richtung senkrecht zur Plattenfläche in ihrer Mittelschicht gedehnt, nahe den Oberflächen comprimirt, dazwischen befindet sich eine neutrale Zone, in welcher sie sich nach allen Richtungen hin gleich verhält, wie ein spannungsfreier Körper.

2) Für Licht, welches die Platte der Tiefe nach durchsetzt, findet eine stärkere Verzögerung am Rande der Platte statt als in der Mitte derselben; diese Verzögerung ist für Licht, welches senkrecht zur Platte polarisirt ist, etwa halb so stark als für parallel zur Platte polarisirtes.

3) Diese Verzögerung kann als eine — stetige — Zunahme der Brechungsexponenten der Platte von der Mitte nach dem Rande hin aufgefasst werden, welche Zunahme also für parallel zur Platte polarisirtes Licht etwa doppelt so stark ist als für senkrecht zu ihr polarisirtes. Die Aenderung der Brechungsexponenten innerhalb ein und derselben Platte kann bei einer Dicke derselben von ca. 30 mm eine Einheit der vierten Decimale erreichen.

Ich will noch hinzufügen, dass in verschiedenen Stücken eines von der gleichen Schmelzung herrührenden Glases wenn dieselben verschieden stark gespannt sind, jene Differenz eine Einheit der dritten Decimale betragen kann. Durch einen guten Kühlprocess wird diese Differenz vollständig ausgeglichen — was dafür spricht, dass sie vorher nur in einem Unterschied des physikalischen Zustandes und nicht der chemischen Beschaffenheit beruhte. Der Brechungsexponent entspannter Glasstücke wird in Prismen fast stets — und bis zu dem genannten Betrage, *grösser* gefunden als der des schlecht gekühlten.

Auf die Verschiedenheit des Verhaltens von spannungsfreiem und mit Spannung behaftetem Glase wird oft nicht genügende Rücksicht genommen.

Ausser bei der Anwendung zu dioptrischen Instrumenten hat man, so viel bekannt, nur bei der zu Thermometern dieser Fehlerquelle die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt. (Das säculare Ansteigen des Nullpunktes von Thermometern hat wahrscheinlich nur in der Spannung bezw. allmählichen Entspannung des Gefässes ihren Grund.)

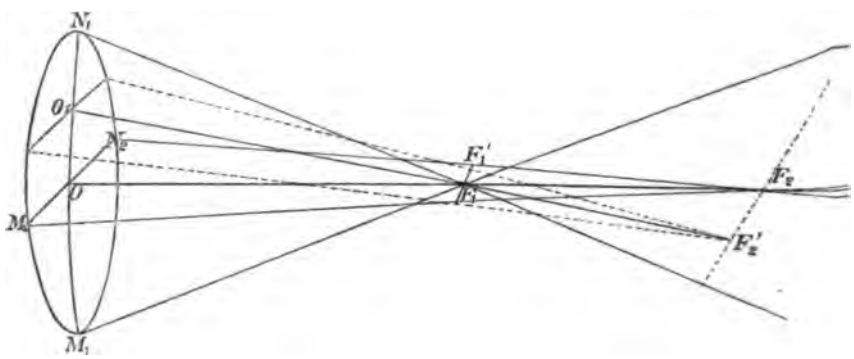
Die Kühlung des Glases dürfte aber auch noch bei manchen anderen Anwendungen dieser so vielfach benützten Substanz eine Rolle spielen.

Jena, Optische Werkstätte, August 1889.

IX. *Zur Frage nach der Richtung der Brennlinien in unendlich dünnen optischen Büscheln; von S. Czpaski.*

Während man seit den Untersuchungen von Sturm, Hamilton, Kummer, Möbius, v. Helmholtz u. a. bisher allgemein annahm, dass in dem allgemeinen (nicht-homocentrischen, „astigmatischen") optischen Strahlenbüschel die beiden Brennlinien, sowohl in zwei zueinander senkrechten Ebenen, als auch je senkrecht zum Hauptstrahle des Büschels gelegen sind, sucht neuerdings Matthiessen[1]) nachzuweisen, dass zwar der erste Theil dieser Lagenbestimmung zutreffend sei, der zweite aber auf einem Irrthum beruhe, bezw. jeder Begründung entbehre.

Seine Argumentation ist etwa folgende: Legt man durch den Schnittpunkt O eines Strahles mit der Wellenfläche des Büschels, welchem derselbe angehört und als dessen Hauptstrahl wir ihn wählen wollen, die Bogen der grössten und



der kleinsten Krümmung der Wellenfläche $M_1 N_1$ und $M_2 N_2$, so ist aus der allgemeinen Flächentheorie bekannt, dass diese aufeinander in O senkrecht stehen, also in zueinander senkrechten Ebenen liegen. Die durch diese beiden Bogen gehen-

1) Matthiessen, Sitzungsber. d. Münch. Acad. 1883. p. 35. Acta math. 4. p. 177. 1884. Zeitschr. f. Math. u. Phys. 33. p. 167. 1888.

den Strahlen des Büschels schneiden sich natürlich je in deren Krümmungsmittelpunkt, die einen in F_1, die anderen in F_2. F_1 und F_2 sind dann die Brennpunkte des Büschels. Denkt man sich durch irgend einen Punkt O_1 des Bogens M_1N_1 wiederum die Bogen kleinster und grösster Krümmung der Wellenfläche gelegt, so ist ohne weiteres ersichtlich, dass bis auf unendlich kleine Abweichungen der eine mit M_1N_1 selber zusammenfallen, der andere zu M_2N_2 parallel sein wird. Der Brennpunkt (Krümmungsmittelpunkt) der ersteren ist also wiederum F_1; der des anderen, F_2 liegt auf dem Strahle O_1F_2, also jedenfalls in der Ebene $F_1M_1N_1$ der ersten Hauptkrümmung bei O.

Wo F_2' auf O_1F_2 gelegen ist, lässt sich, — wie Matthiessen ganz mit Recht bemerkt — a priori nicht angeben. Dies hängt eben ganz davon ab, nach welchem Gesetze der Krümmungsradius der Wellenfläche in deren beiden Hauptschnitten bei O von Punkt zu Punkt variirt. Im allgemeinen wird also F_2F_2' eine im ersten Hauptschnitt gelegene aber gegen OF_2 unter *endlichem Winkel geneigte* Gerade sein. Construirt man die den verschiedenen Punkten von M_1N_1 entsprechenden Punkte F_2', so bilden diese ein unendlich kleines Stück einer Curve, begrenzt durch die äussersten Strahlen M_1F_1 und N_1F_1, welches Stück in erster Näherung als Gerade betrachtet werden kann.

Ganz ebenso ist einzusehen, dass die Krümmungsmittelpunkte der zu M_1N_1 parallelen Bogen (erster Hauptkrümmung) das Element einer durch F_1 gehenden, in der zweiten Hauptkrümmungsebene $M_2N_2F_2$ gelegenen, gegen OF_1 ebenfalls beliebig geneigten Curve bilden.

Beide Curven sind nichts anderes, als Theile der Caustiken in jenen Ebenen.

Der Fall, dass diese Curvenelemente zu OF_1F_2 senkrecht stehen, wird offenbar nur dann eintreten, wenn die Krümmung der Wellenfläche in Bezug auf M_1N_1 oder M_2N_2 symmetrisch verlaufen, bezw. constant sind. In Bezug auf die zu M_1N_1 parallelen Bogen ist dies z. B. stets der Fall bei der Brechung eines Büschels an einer Rotationsfläche, deren Axe mit der des Büschels in einer Ebene liegt. Dann ist also die erste durch F_1 gehende Brennlinie zu OF_1 in

der That senkrecht. Die zweite Brennlinie ist es nicht, sondern sie bildet z. B. in dem Falle, dass der ursprüngliche Objectpunkt auf der Axe der brechenden Fläche selbst liegt, ein Stück dieser Axe um F_2 herum. Auf diese Lage der Brennlinien wird man ohne weiteres hingeführt, wenn man in irgend einem speciellen Falle die Lage der Brennlinien zu bestimmen sucht, wie dies z. B. Reusch[1]) für die Kugel gethan hat.

Nun ist aber zunächst zu bedenken, dass im allgemeinen — wenn über das physische Zustandekommen des Büschels keine besonderen Voraussetzungen gemacht werden — die oben definirten Punkte F_2', und ebenso der analoge, F_1' genau genommen, gar nicht wirkliche Vereinigungspunkte von Strahlen sind; denn, wie schon bemerkt, sind die durch die Punkte von $M_1 N_1$ und $M_2 N_2$ gehenden Hauptkrümmungsbogen nur bis auf unendlich kleine Abweichungen identisch, bezw. parallel zu diesen Bogen. Im allgemeinen variirt auch die Richtung dieser Bogen von Punkt zu Punkt. An den oben definirten Punkten F_1', bezw. F_2' gehen die betreffenden Strahlen des Büschels *nur sehr nahe vorbei* und zwar so nahe, dass ihre Entfernung von F_1', bezw. F_2' stets unendlich klein ist gegen die selbst unendlich kleinen Querdimensionen des Büschels, also klein von der zweiten Ordnung.

Lässt man aber einmal als Bildpunkte des Büschels bezw. als Punkte von dessen Bildlinien solche gelten, die nur diese Eigenschaft haben, so ist leicht einzusehen, dass der Querschnitt *jeder* durch F_1 oder F_2 unter endlichem Winkel gegen die Axe geneigten Ebene mit dem Büschel als Bildlinie angesehen werden darf. Dieser Querschnitt hat etwa die Form einer 8. Die Axen der beiden in F_1 bezw. F_2 liegenden 8 liegen senkrecht zu einander und sind des Näheren das, was man Bildlinie nennen würde. Unter diesem Gesichtspunkte haben also die zum Hauptstrahl *senkrechten* „Bildlinien" für die allgemeine Theorie mindestens die gleiche Berechtigung wie jede anders geneigten.

Es würde sich also nur fragen können, ob das Büschel für die eine oder andere Lage der Bildlinien besonders aus-

1) Reusch, Pogg. Ann. **130.** p. 497. 1867.

gezeichnete Eigenschaften besitzt, die uns veranlassen können, gerade diese und keine andere Lage den Bildlinien schlechthin zu ertheilen.

In dieser Form stellt denn neuerdings Matthiessen[1]), anscheinend veranlasst durch eine Note Weingartens[2]), deren Inhalt sich wesentlich mit dem oben Angeführten deckt, auch seinerseits das Problem.

Vergleichen wir also die besonderen Eigenschaften der Reusch-Matthiessen'schen und der Sturm'schen Brennlinien.

Die Reusch-Matthiessen'schen Brennlinien besitzen als Krümmungsmittelpunktslinien jedenfalls die ausgezeichneten Eigenschaften, 1) dass jeder ihrer Punkte auch im physischen Sinne „Brennpunkt", nämlich Treffpunkt optisch gleich langer, also bei Cohärenz im Ausgangspunkte sich summirender Elementarwellenzüge (Strahlen) ist, dass also in diesen Punkten von vornherein mit Sicherheit eine vermehrte Lichtintensität erwartet werden darf, was Matthiessen seinerseits zwar nicht erwähnt, mir aber in der That sehr wesentlich erscheint.

2) Dass in diesen Linien, wie Matthiessen hervorhebt, der Querschnitt des Büschels ein *Minimum* ist, unter Umständen sogar unendlich klein von höherer Ordnung, als der aller anderen Schnitte.

Infolge dessen würden, wie zuzugeben ist, in der That auf einer diffus reflectirenden Tafel, welche man in den Weg des dünnen Büschels stellt und mittels deren man die verschiedenen Querschnitte vergleichend untersucht, diese besonders auffallen.

Bei Büscheln endlicher Oeffnung — die man allein zur Anwendung und Beobachtung bringen kann — wird dies keineswegs eo ipso auch, und in vermehrtem Grade, der Fall sein, wie Matthiessen behauptet, sondern nur dann, wenn diese Büschel in dem einen Brennpunkte (wie die von Reusch und Matthiessen betrachteten, an Rotationsflächen gebrochenen im zweiten) genau oder wesentlich

1) Matthiessen, Berlin-Eversbusch, Zeitschr. f. vergl. Augenheilk. 6. p. 104. 1889.

2) Weingarten, Crelle's Journ. 98. p. 281. 1885.

gleichartig sich verhalten wie jedes einzelne Partialbüschel, aus dem sie zusammengesetzt sind. Schlechthin ist dies durchaus nicht der Fall, z. B. auch bei jenen Büscheln nicht im ersten Brennpunkte.

Der obengedachte Fall, dass man mit einem Schirm von variirbarer Neigung die Querschnitte eines Büschels auswählt, ist aber nicht der gewöhnliche, bei den optischen Instrumenten in Betracht zu ziehende. Hier ist vielmehr die Neigung des das Büschel auffangenden Schirms wohl stets unveränderlich gegeben — als Einstellungs- oder Mikrometerebene in den Instrumenten, als Netzhaut im Auge selber. Um zu bestimmen, wie der Querschnitt des Büschels mit diesen Flächen beschaffen ist, hätte man je nach den gegebenen Umständen auf der Axe des Büschels in dem fraglichen optischen System nach rückwärts gehend die zu jener Auffangefläche conjugirte in den einfallenden und allen folgenden Büscheln zu bestimmen und, wofern dies ein Interesse bieten sollte, die jeweiligen Querschnittsformen zu untersuchen. Gemäss dieser im Allgemeinen sehr sterilen, aber ohne Weiteres lösbaren Aufgabe würde also von vornherein keine besondere Richtung der „Brennlinien" vor der anderen zu bevorzugen sein. Zur Lösung selbst würde man sich allerdings mit Vortheil der Matthiessen'schen Untersuchungen über die Lage der Querschnittsminima bedienen können.

Das bei künstlichen optischen Instrumenten gewöhnlich vorliegende Problem andererseits ist dies, den Astigmatismus schiefer Büschel *aufzuheben*, die beiden Brennpunkte in einen einzigen und damit die beiden Brennlinien in einen Punkt zusammenfallen zu machen. Nur in diesem Falle hat man es ja überhaupt mit einer scharfen Abbildung zu thun. In jenem allgemeinen, wo Astigmatismus noch besteht, findet eine Art „Abbildung" nur für gewisse Liniensysteme statt, nämlich nur für solche, die zum ersten und für solche, die zum zweiten Hauptschnitt senkrecht sind. In diesem, wie in dem vorbezeichneten Falle hat aber die Neigung der Brennlinie innerhalb ihres Hauptschnittes gar kein Interesse, sondern nur die Lage dieses Hauptschnittes selbst besitzt ein solches. Im Falle der homocentrischen Vereinigung nament-

lich ist es a priori ganz gleichgültig, wie man diese Linien in ihrem Schnitte gelegen annimmt, denn immer hat man es nur dahin zu bringen, dass das letzte zur Beobachtung gelangende Bild dieser Linie sich auf einen Punkt reducirt, resp. mit dem des anderen Hauptschnittes coincidirt. Praktisch ist es aber dann viel bequemer und einfacher, die Brennlinien als senkrecht zum Hauptstrahl liegend anzunehmen, wie schon ein vergleichender Blick auf die unter der einen und anderen Annahme abgeleiteten Formeln Matthiessen's[1]) und C. Neumann's[2]) lehrt.

Theoretisch aber haben die Sturm'schen Brennlinien, wie ebenfalls unmittelbar aus ihrer Definition folgt, die ausgezeichnete Eigenschaft: die *schmalsten Stellen der Wellenflächen* des Büschels zu sein. Also ist von einem leuchtenden Punkte bis zu seiner Sturm'schen Brennlinie die optische Länge aller Strahlen dieselbe und ebenso die von einer solchen Brennlinie zur nächsten und zu dem homocentrischen Vereinigungspunkt, in welchen man sie überzuführen strebt.

Aus diesen Gründen sehe ich meinerseits keine Veranlassung, die „klassischen" Brennlinien aufzugeben.

Jena, Optische Werkstätte, August 1889.

---

1) Matthiessen, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **33.** p. 167. 1888 und Zeitschr. f. vergl. Augenheilk. p. 122. 1889.

2) C. Neumann, Sitzungsber. d. Leipz. Acad. 1880 p. 50.

X *Ueber Combinationstöne und Summationstöne; von Ant. Appunn.*

Die Combinationstöne bilden sich bekanntlich aus den Differenzen der Schwingungen zweier primärer Töne und werden deshalb auch von H. v. Helmholtz mit „Differenztöne" bezeichnet, während die Summationstöne aus der Summe der primären Töne gebildet werden.

Das Vorhandensein der von Hrn. H. v. Helmholtz entdeckten Summationstöne ist eine unanfechtbare Thatsache.

Erfordert schon das Beobachten der Combinationstöne eine angestrengte Aufmerksamkeit und ganz besondere Uebung, so ist das Beobachten der Summationstöne eine wesentlich schwierigere Aufgabe.

Wenn man sich den aufzusuchenden Summationston nicht vorstellen, oder wenn er nicht vorher auf einem sogenannten Obertöneapparat oder irgend einem musikalischen Instrument angegeben werden kann, so findet ihn ein ungeübtes Ohr überhaupt nicht auf.

Am besten und leichtesten ist der Summationston zu erkennen, wenn man die Intervallverhältnisse der primären Töne sehr weit auseinander legt, z. B.:

$$1:12;\quad 1:10;\quad 1:8 \text{ u. s. f.}$$

Das Verhältniss 1 : 12 würde also einen Summationston $(1+12)=13$, das Verhältniss 1 : 10 einen solchen $(1+10)=11$ und das Verhältniss 1 : 8 ebenfalls einen Summationston $(1+8)=9$ bilden.

Lässt man zuerst den Primärton = 1 allein erklingen, so hört man, aber ganz leise, den Summationston 13 schon als dreizehnten Oberton des Grundklanges = 1 mitklingen; sobald aber der zweite Primärton = 12 hinzukommt, tritt der Summationston $(1 + 12) = 13$ so lebhaft hervor, dass er auch von einem wenig geübten Ohr ziemlich stark wahrgenommen werden kann.

Auf dieselbe Weise beobachtet man auch die Summationstöne $(1 + 10) = 11$ und $(1 + 8) = 9$.

Nachdem man sich vollkommen überzeugt hat, dass man diese Summationstöne, auf die eben beschriebene Art hervorgerufen, hört und auch bei jeder Wiederholung hört, dann mache man dieses Experiment umgekehrt, indem man den primären Ton 12, bezw. 10 und 8, zuerst angibt, erklingen lässt.

Hierbei ist das Ohr noch nicht auf den Ton 13, 11 oder 9 vorbereitet, aber der Beobachter kennt schon den Effect der Töne 13, 11 und 9 aus der vorhergegangenen Uebung. Fast in demselben Moment, in welchem der primäre Ton = 1 zu dem Tone 12, 10 oder 8 hinzukommt, hört man auch schon, in grosser Ueberraschung, den Summationston 13, 11 oder 9 stark herausklingen.

Ich halte dieses Experiment für den kräftigsten Beweis der thatsächlichen Existenz der Summationstöne. Dass die Existenz der Summationstöne schon durch H. v. Helmholtz festgestellt und erwiesen worden ist, habe ich vorhin schon angeführt, dass aber auch durch die Combinationstöne Summationstöne gebildet werden, dürfte wohl noch unbekannt sein.[1])

Ich schicke voraus, dass ich die Versuche auf meinem natürlich reinen Enharmonium, welches die Combinationstöne, wie auch die Summationstöne in vorzüglicher Weise darstellt, gemacht habe; auch habe ich die Tonquellen getrennt, ich habe Stimmgabeln verwendet oder habe jeden Zungenton der primären Töne auf einen besonderen Windkasten erklingen lassen. Das Resultat blieb stets dasselbe.

Das Harmonium ist für solche Versuche den Stimmgabeln vorzuziehen, weil man hier einen gleichmässigen wie anhaltenden Ton beobachten kann, was bei der besten Construction der Stimmgabeln nicht ermöglicht werden kann. Die hohen Obertöne oder die verschiedenen Combinations- und Summationstöne werden nicht sofort erkannt; erst nach Beobachtung während oft vieler Secunden kommt allmählich einer nach dem anderen zum Vorschein.

1) In einem Bericht der Wetterauischen Gesellschaft f. d. gesammte Naturkunde zu Hanau, Jahrg. 1863—7, hat mein verstorbener Vater schon Summationstöne höherer Ordnung erwähnt, aber nicht weiter verfolgt.

Auch sind die Zungentöne, ihrer vielen hohen Obertöne wegen geeigneter, um den Beweis führen zu können, dass sich die Summationstöne nicht als Combinationstöne aus den Obertönen der primären Töne bilden.

Lässt man nun das Verhältniss 5:6 erklingen, so bilden sich hieraus Combinationstöne verschiedener Ordnungen, z. B.:

$(6 - 5) = 1$, Combinationston I. Ordnung
$(5 - 1) = 4$, „ II. „
$(4 - 1) = 3$, „ III. „
$(3 - 1) = 2$, „ IV. „

Die Obertöne nehmen ebenso wie die Combinationstöne mit der Steigung ihrer Ordnungszahlen an Tonstärke ab.

Ein jedes akustische Lehrbuch betont ganz besonders, dass die ungeradzahligen Obertöne bedeutend stärker als die geradzahligen aus der harmonischen Tonreihe hervortreten. Die Ursache dieses Vorganges kann doch nur darin gesucht werden, dass die Obertöne unter sich wieder Combinationstöne und auch Summationstöne veranlassen.

Beobachtet man z. B. die Combinationstöne des eben angeführten Verhältnisses 5:6, so hört man den Combinationston dritter Ordnung = 3 ganz besonders stark vor den anderen drei hervorklingen.

Woran liegt das?

Die Obertöne der primären Töne 5 und 6 bilden Combinationstöne, welche dieselben Ordnungszahlen aufweisen wie diejenigen der primären Töne selbst, und nehmen auch wie diese nach Höhe ihrer Ordnung an Tonstärke ab.

Die Obertöne der primären Töne sind folgende:

Obertöne des Primärtones $5 = 10:15:20$ u. s. f.
„ „ „ $6 = 12:18:24$ „ „

Combinationstöne I. Ordnung bilden sich hieraus:

$(12 - 10) = 2$; $(18 - 15) = 3$; $(24 - 20) = 4$.

Combinationstöne II. Ordnung sind:

$(3 - 2) = 1$; $(4 - 2) = 2$; $(4 - 3) = 1$.

Sämmtliche Combinationstöne dieser verschiedenen Ordnungsgrade bieten keine Veranlassung zur Verstärkung des aus den primären Tönen 5 und 6 so besonders stark hervor-

tretenden Combinationstones III. Ordnung. Die Verstärkung dieses Tones kann nur durch das Zusammenfallen der Summationstöne, welche sich in mehrfacher Zahl auf diesem Tone = 3 vereinigen, hervorgerufen werden.

Die Combinationstöne der primären Töne 5:6 bilden Summationstöne:

$$(1 + 4) = 5; \quad (1 + 3) = 4; \quad (1 + 2) = 3.$$

Die Combinationstöne der Obertöne derselben Primärtöne bilden Summationstöne I. Ordnung:

$$(2 + 3) = 5; \quad (2 + 4) = 6; \quad (3 + 4) = 7.$$

Summationstöne II. Ordnung:

$$(1 + 2) = 3; \quad (2 + 1) = 3; \quad (1 + 1) = 2.$$

Stellen wir diese ermittelten Summationstöne des Verhältnisses 5:6 zusammen, so ergeben sich für die Verstärkung der Combinationstöne der vier Ordnungsgrade unter den primären Tönen folgende Wiederholungen:

1 nur einmal; 3 dreimal;
2 „ „ ; 4 nur einmal.

Es ist also hieraus klar zu erkennen, dass dieser Ton = 3, weil mit 3 multiplicirt, auch so bedeutend stärker aus der Reihe hervortreten muss.

Wenn ich das Verhältniss 5:6 erklingen lasse, so höre ich die folgende harmonische Tonreihe:

1:2:3:4:(5:6):7:8:9:10:11:12:13:15:16:18 u. s. f.

alle deutlich, den einen Ton stärker oder schwächer als den anderen, mitklingen.

Es wird nun nicht schwer sein, auch die Entstehung derjenigen mitklingenden Töne nachzuweisen, welche sich über den primären Tönen bilden.

Die Töne 7, 9, 11, 13 u. s. f. (ich höre sie, also sind sie auch vorhanden) können doch gewiss nicht als Combinationstöne der Obertöne von 5 und 6 nachgewiesen werden.

Welcher Art müssten z. B. die Obertöne sein, welche den Combinationston = 7 bilden sollten?

Ueberhaupt ist auch die Intensität der hohen Obertöne so unbedeutend, dass dieselben nicht im Stande sind, einen für unser Ohr wahrnehmbaren Combinationston zu entwickeln; sie müssen unbedingt aus den Summen der Combinations-

töne, sowie auch aus den Summen, welche die Combinationstöne mit den Summationstönen bilden, entstehen.

Das Verhältniss 5 : 6 bildet in Verbindung mit seinen Combinationstönen folgende Summationstöne:

$$(5 + 6) = 11.$$

(5 mit dem Combinationston 4) = 9;
(5 „ „ „ 3) = 8;
(5 „ „ „ 2) = 7;
(5 „ „ „ 1) = 6.

Ebenso:

$(6 + 4) = 10$; $(6 + 3) = 9$; $(6 + 2) = 8$; $(6 + 1) = 7$.

Also einmal 11, einmal 10, (10 ist ausserdem auch erster Oberton von 5), zweimal 9, 8 und 7.

Der Ton 12, welcher ebenso wie 13, am stärksten erscheint, bildet sich, ausser als erster Oberton von 6, aus den Summen:

$(5 + 7)$, $(4 + 8)$, $(3 + 9)$, $(2 + 10)$, $(1 + 11) = 12$;

der Ton 13 aus den Summen:

$(6 + 7)$, $(5 + 8)$, $(4 + 9)$, $(3 + 10)$, $(2 + 11)$, $(1 + 12) = 13$.

Der Ton 14 ist nicht vorhanden, weil er weder als Combinationston, noch als Summationston gebildet wird; ein Beweis für die Richtigkeit meiner Aufstellung.

Die höheren Töne 15, 16, 18 u. s. w. sind vorzugsweis Obertöne der primären Töne.

Ein weiterer Versuch mit dem Verhältniss 6:8 wird die Richtigkeit des Vorausgegangenen noch weiter bestätigen.

Dieses Verhältniss bildet sehr wenige Combinationstöne und deshalb auch sehr wenige Summationstöne. Combinationstöne sind:

$$(8 - 6) = 2 \quad \text{und} \quad (6 - 2) = 4.$$

Summationstöne bilden diese nur zwei Combinationstöne mit den primären Tönen:

$(6 + 8) = 14$; $(8 + 4) = 12$;
$(6 + 4) = 10$; $(8 + 2) = 10$.
$(6 + 2) = 8$.

Obertöne bilden 6:8 = 16, 18, 24 u. s. f.

Es kommen also bei diesem Verhältniss nur zwei Summationstöne in Betracht, nämlich 10 und 14; von 12 an sind es nur Obertöne der primären Töne. Beim Erklingen des Verhältnisses 6:8 hört man folgende einfache Tonreihe:

2:4:(6:8):10:12:14:16:18:20:24 u s. f.

Die ungeradzahligen Tonverhältnisse wie:

1:3:5:7:9:11:13:15 u. m.

sind hierin nicht enthalten.

Aus diesen beiden Beispielen haben wir ersehen, dass die ungeradzahligen Intervallverhältnisse eine bedeutend grössere Anzahl von Summationstönen erzeugen als die geradzahligen; es ist daher auch wohl leicht zu begreifen, dass die ungeradzahligen Obertöne aus der harmonischen Tonreihe eines Grundklanges so bedeutend stärker als die geradzahligen heraustönen müssen.

Wir haben ferner erkannt, dass sich Summationstöne nicht allein aus den Summen der primären Töne, sondern auch aus den Summen der Combinationstöne bilden.

Hanau, 29. August 1890.

XI. *Ueber den Druck und das specifische Volumen der gesättigten Dämpfe*[1]*;* *von Carlo Del Lungo.*

Um den Druck p eines gesättigten Dampfes als Function der absoluten Temperatur T darzustellen, haben Rankine, sowie Dupré und Bertrand die Formel:

$$\log p = k - \frac{a}{T} - b \log T \tag{1}$$

benutzt. Bei angemessener Bestimmung der Constanten k, a, b stellt diese Formel, obwohl sie statt der sechs Constanten der Regnault'schen Interpolationsformel nur drei enthält, die Resultate der Beobachtungen mit grosser Genauigkeit dar.[2])

Die Formel (1) lässt sich aus der bekannten, von Clapeyron und Clausius für die Verdampfungswärme r aufgestellten Gleichung:

$$r = AT(s - \sigma)\frac{dp}{dT}, \tag{2}$$

in welcher s das specifische Volumen des gesättigten Dampfes, σ das der Flüssigkeit und $A = {}^1/_{424}$ das Wärmeäquivalent bedeutet, theoretisch herleiten. Man setzt dabei das Gesetz von Boyle und Gay-Lussac:

$$ps = RT, \tag{3}$$

wo R constant ist, als gültig voraus, vernachlässigt σ gegen s, nimmt endlich mit Clausius an, dass r sich als lineare Function von T:

$$r = \alpha - \beta T \tag{4}$$

1) Auszug aus der Inauguraldiss. Pisa 1890.

2) Vergl. die Tabellen in Bertrand's Thermodynamique. Paris 1887. p. 93 u. f.

darstellen lässt, und erhält durch Integration die Gl. (1) mit einer solchen Bedeutung der Constanten, dass gesetzt ist:

$$aAR = \alpha, \quad bAR = \beta.$$

Auf demselben Wege kann man auch für das specifische Volumen s des Dampfes eine Formel von derselben Gestalt:

$$\log s = k' + \frac{a'}{T} + b' \log T \tag{5}$$

herleiten, in welcher k', a' und b' constante Grössen sind. Die beiden letzteren erfüllen die Bedingungen:

$$a' = a, \quad b' = b + 1, \tag{6}$$

was auch aus der Gl. (3) in der Gestalt:

$$\log p + \log s = \log R + \log T$$

unmittelbar zu erkennen ist.

Der Verfasser legt den Formeln (1) und (5) jedoch nicht wegen dieser theoretischen Herleitung aus den nur angenähert gültigen Gesetzen (3) und (4) grossen Werth bei, sondern nur wegen der Thatsache, dass die Functionen p und s in ihrer Abhängigkeit von T dem wirklichen Verhalten der gesättigten Dämpfe entsprechend durch die Formeln dargestellt werden. Die Function p wächst mit T, so lange $bT < a$ bleibt, und erreicht für $bT = a$ ihren grössten Werth. Dieses entspricht der Thatsache, dass der Druck eines gesättigten Dampfes von dem Werthe $p = 0$, welchen er im absoluten Nullpunkt $T = 0$ besitzt, mit steigender Temperatur zunimmt, bis er bei der kritischen Temperatur seinen grössten Werth erreicht; für noch höhere Temperaturgrade verliert der Begriff des gesättigten Dampfes seine Bedeutung. Der Verfasser zieht daher den Schluss, dass der Werth:

$$T = \frac{a}{b}$$

die kritische Temperatur bezeichne. Diese Annahme wird durch die Bemerkung bestätigt, dass für diese Temperatur die Verdampfungswärme:

$$r = AR(a - bT) \tag{4}$$

den Werth 0 annimmt.

Ganz ähnliche Eigenschaften besitzt die Function s, welche nach der Formel (5) mit wachsendem T abnimmt,

so lange $b'T' < a'$ bleibt; für $T = 0$ wird also das specifische Volumen $s = \infty$; es erreicht seinen kleinsten Werth für die durch die Formel $b'T = a'$ bestimmte Temperatur. In dieser Temperatur erblickt daher der Verfasser wiederum die kritische Temperatur, über welche hinaus die Formel ihre Bedeutung verliert, da hier von gesättigten Dämpfen nicht mehr die Rede sein kann.

Wenn diese beiden Bestimmungen der kritischen Temperatur aus den Formeln (1) und (5) mit einander übereinstimmen sollen, so muss zwischen den Constanten die Beziehung:

(7) $$ab' = a'b$$

stattfinden. Der Verfasser verwirft daher die aus den nur angenähert richtigen Formeln (3) und (4) hergeleiteten Beziehungen (6), indem er noch darauf hinweist, dass die aus (3) durch Differentiation folgende Formel:

$$s\frac{dp}{dT} + p\frac{ds}{dT} = R$$

nicht damit in Einklang zu bringen ist, dass bei der kritischen Temperatur der Druck sein Maximum und das specifische Volumen sein Minimum erreichen solle.

Anders aber stellt sich die Sache, wenn man statt der Gleichung (3) die von Zeuner aufgestellte Formel:

$$ps^n = \text{const},$$

in welcher z. B. für gesättigten Wasserdampf $n = 1{,}0646$ zu setzen ist, als das richtige Gesetz ansieht. Nach diesem Gesetze würde:

$$s\frac{dp}{dT} + np\frac{ds}{dT} = 0$$

sein, sodass mit dem Maximum von p zugleich das Minimum von s eintreten müsste. Das Product beider Grössen:

$$ps = \text{const}.s^{-(n-1)}$$

würde an dieser Stelle ein Maximum besitzen.

Die Zeuner'sche Gleichung befindet sich aber nicht allein in Uebereinstimmung mit den Formeln (1) und (5), sondern sie kann auch aus diesen hergeleitet werden, wenn

die Bedingung (7) gilt. Setzen wir nämlich dieser Bedingung entsprechend:

$$\log p = k - \frac{na'}{T} - nb' \log T,$$

$$\log s = k' + \frac{a'}{T} - b' \log T,$$

wo n constant sein soll, so erhalten wir:

$$\log p + n \log s = k + nk'$$

oder:

$$ps^n = \text{const},$$

d. h. die Zeuner'sche Gleichung.

XII. *Bemerkungen zu Hrn. Galitzine's Abhandlung: „Ueber das Dalton'sche Gesetz"; von Max Margules.*

Im 41. Bande dieser Annalen ist eine Abhandlung über das Dalton'sche Gesetz erschienen; sie beschäftigt sich u. a. mit einem Gegenstand, den ich kurz zuvor bearbeitet habe.[1]) Nur zu diesem Theile der Rechnungen Galitzine's erlaube ich mir einige Bemerkungen zu machen, welche das Verdienst der sehr ausführlichen und umfassenden Arbeit nicht angreifen.

Die Zahlen auf p. 597, 598 l. c. weichen von denen, die ich angegeben habe, nicht unbedeutend ab. Die grösseren Unterschiede kommen beim Stickstoff vor und sind dadurch entstanden, dass ich die Druckwerthe den Messungen gemäss zu bestimmen suchte, während Galitzine sich der älteren Zustandsgleichung von Sarrau[2]) bediente, ohne sie mit den bekannten Beobachtungsreihen zu vergleichen. Vor dieser Formel hatte ich schon zuvor gewarnt, weil ich bei Benützung derselben systematische und ziemlich grosse Abweichungen von den Messungen bemerkte. Sie stimmt mit Regnault nicht überein, und sie gibt beispielsweise im Intervall von 10 bis zu 80 Atm. bei 31° die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz in umgekehrtem Sinne, als es die Zahlenreihen Amagat's verlangen.

In der neuesten Zeit hat nun Hr. Sarrau eine andere Zustandsgleichung des Stickstoffes gerechnet[3]) und nicht, wie vordem, blos Amagat's Reihen von 1881, sondern auch desselben Physikers Messungen von 1888 und sowohl die Resultate von Regnault, wie auch diejenigen von Wroblewski und Olszewski berücksichtigt.

Die neue Formel scheint allerdings innerhalb weiter

1) M. Margules, Wien. Ber. 98. p. 883. 1889.
2) Sarrau, Compt. rend. 94. p. 719. 1882.
3) Sarrau, Compt. rend. 110. p. 880. 1890.

Grenzen den Beobachtungen gut angepasst und man kann sie mit grösserer Beruhigung zur Berechnung des Stickstoffdruckes anwenden. (Bei niedrigem Druck, wo es auf Genauigkeit ankommt, ist zu beachten, dass sie für $t = 0^0$ und $v = 1$ nicht $p = 1$ Atm., sondern 0,9994 gibt.)

Vergleicht man meine Zahlen und jene von Galitzine mit den nach der neuen Gleichung von Sarrau berechneten, so findet man, dass die von Galitzine (G) bei der Temperatur $2{,}2^0$ besser sind als die meinigen, während bei allen anderen Temperaturen meine Zahlen (M.) fast genau mit den neugerechneten (S. II) übereinstimmen. Ich führe aus jeder Reihe einige Beispiele an:

		(S. II)	(M.)	(G.)	
$t = 2{,}2^0$	$v = 0{,}03159$	$p = 31{,}9$	31,5	31,8	Atm.
	0,02151	46,9	46,2	46,6	„
	0,00994	103,4	100,2	101,9	„
$t = 7{,}5^0$	$v = 0{,}02646$	38,3	38,3	38,7	„
	0,01414	71,4	71,3	72,6	„
	0,00707	146,0	146,2	150,3	„
	0,00476	230	229	239	„
$t = 31{,}3^0$	$v = 0{,}02340$	47,4	47,3	47,9	„
	0,01423	78,0	77,7	79,3	„
	0,00660	176,4	177,0	181,6	„
$t = 48{,}5^0$	$v = 0{,}02909$	40,5	40,5	40,9	„
	0,01130	106,1	105,7	108,0	„
	0,00753	163,9	163,7	168,1	„

Da ich die Druckwerthe bei $31{,}3^0$ und $48{,}5^0$ durch directen Anschluss der Beobachtungen Amagat's von 1884 an seine Messungsreihen bei hohem Druck gewonnen habe, so ist die Uebereinstimmung mit der neuen Sarrau'schen Formel ein Beweis für die Verwendbarkeit dieser Zustandsgleichung. Für die niedrigen Temperaturen liegen Messungen bei hohem Druck nicht vor, und ich habe darum zum Nothbehelf einer Extrapolation gegriffen; die Stickstoffreihe, welche ich so für $5{,}3^0$ hergestellt habe, benützte ich zur Correction des Mariotte'schen Gesetzes sowohl bei $2{,}2^0$, wie bei $7{,}5^0$. Bei der letzteren Temperatur ist die Uebereinstimmung mit S. II. zufällig sehr gut; um so grösser müssen die Unterschiede bei $2{,}2^0$ sein.

Die beim Druck der Kohlensäure vorkommenden Differenzen zwischen meinen Zahlen und denen von Galitzine rühren daher, dass ich die aus der Zustandsgleichung von

Clausius (Hr. Galitzine schreibt sie irrthümlich Blümcke zu) gerechneten Druckwerthe durch Vergleichung mit den Beobachtungen corrigirt habe.

In meiner Arbeit habe ich mich darauf beschränkt, die Druckverhältnisse eines Gasgemisches mit denen eines einfachen Gases in Parallele zu setzen und dadurch zu zeigen, dass dieselben Ursachen, welche man für die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz vermuthet, auch für diejenigen vom Gesetz des Partialdrucks anzunehmen sind. Hr. Galitzine hat das Problem mit grösserem Muth in Angriff genommen; im dritten Theil seiner Abhandlung macht er den Versuch, die Druckverhältnisse in einem comprimirten Gemisch aus der Gastheorie abzuleiten. Er weist selbst auf die Schwierigkeit der Rechnung und auf die Nothwendigkeit unangenehmer Zusatzconstanten hin. Ich möchte dazu nur Folgendes bemerken. Wenn man, wie Hr. Galitzine, die Rechnung unter der Annahme führt, dass die Molecüle im comprimirten Gase isolirt bleiben (sich nicht zusammenballen), so sind zur Prüfung der Theorie nicht allein die bei hohem Druck sehr spärlichen Beobachtungen an Gemischen, sondern auch die Messungen der Zusammendrückbarkeit einfacher Gase geeignet. Man kann jede Masse eines Gases zusammengesetzt denken aus mehreren Theilen von gleicher Temperatur und gleichem Volumen und das Ganze als Gemisch dieser Theile ansehen. Man hätte also zur Prüfung einer Theorie des Partialdrucks sehr reichhaltiges Material.

Wien-Döbling, December 1890.

Nachschrift. Die neueste Untersuchung von Amagat, über welche eben jetzt ein vorläufiger Bericht in den Compt. rend. vom 8. Dec. 1890 erschienen ist, war mir zur Zeit der Absendung dieser Notiz nicht bekannt. Ich entnehme daraus, dass die Correction des Wasserstoffmanometers mittelst der Sarrau'schen Formel zu keinem bedeutenden Fehler geführt hat. Für Stickstoff bewährt sich die zweite Gleichung von Sarrau an den neuen Zahlen bei 100° und 200° sehr gut, dagegen sind bei 0° und 100 bez. 200 Atmosphären die Abweichungen schon 1,3 bez. 1,7 Atmosphären.

16. Januar 1891.

XIII. *Ueber die Widerstandsmessung des Wismuths mit constantem und oscillirendem Strom; von Gg. H. Zahn.*

Hr. Lenard[1]) fand bei den von ihm untersuchten Wismuthspiralen einen etwas verschiedenen Widerstand, jenachdem er denselben mit constantem, oder oscillirendem Strom bestimmte. Aus Veranlassung eines Berichtes über diese Arbeit habe ich, im Zweifel, ob nicht doch irgend welche Nebenumstände den Unterschied bewirkt haben könnten, Hrn. Lenard's Versuche wiederholt und qualitativ dasselbe gefunden, während die Zahlenwerthe einige Abweichung zeigen.

Die Wismuthspirale — von Hartmann und Braun — welche zu den Versuchen verwendet wurde, hatte die zur Messung magnetischer Felder bestimmte Form und besass einen Widerstand von ca. 38 Ohm. Die Versuchsanordnung war, wie bei den späteren Versuchen von Hrn. Lenard derart, dass constanter und oscillirender Strom gleichzeitig durch die vor Luftströmungen geschützte Spirale gingen, um die durch Erwärmung entstehenden Fehler zu eliminiren; ein Commutator gestattete, Galvanometer und Telephon miteinander zu vertauschen. Zur Messung diente eine Kohlrausch'sche Brückenwalze, welche durch Hinzufügung von Zusatzwiderständen auf zehnfache Empfindlichkeit gebracht werden konnte.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

Widerstand der Wismuthspirale im Magnetfeld *o*.

I. Empfindlichkeit einfach.

Für const. Strom	Für oscill. Strom	Differenz $o - k$	Proc.	Bemerkung
Ohm	Ohm	Ohm		
37,488	37,444	−0,044	−0,118	Je 10 Beobacht. m. d. Ver-
37,669	37,620	−0,049	−0,130	gleichswiderst. 10 u. 100
37,652	37,618	−0,034	−0,090	Je 12 Beobacht. m. 10 u. 100

Als Mittelwerth ergibt sich: osc.—const. = − 0,11 Proc.

1) Lenard, Wied. Ann. **39.** p. 619 u. f. 1890.

Die zehnfache Empfindlichkeit wurde zunächst durch das schlechte Tonminimum illusorisch gemacht, welches bei Anwendung von Rheostatenwiderständen zur Vergleichung auftrat; es wurde deshalb anstatt der letzteren eine Glühlampe benutzt, die eine befriedigende Einstellung auf das Tonminimum gestattete.

II. Empfindlichkeit zehnfach.

Const. Strom	Oscill. Strom	Differenz $o-k$	Proc.	Bemerkung
Ohm	Ohm	Ohm		
38,010	37,966	−0,044	−0,115	Je 10 Beobacht. mit einer Glühlampe als Vergleichswiderstand
37,970	37,931	−0,039	−0,103	
37,612	87,569	−0,043	−0,114	
38,111	38,063	−0,048	−0,125	

Mittel: osc. − const. = − 0,114 Proc.

Der Widerstand des Wismuths wurde also in Uebereinstimmung mit Hrn. Lenard bei der Messung mit oscillirendem Strom kleiner gefunden, als mit constantem Strom, und zwar betrug der Unterschied 0,11 Proc., während Hr. Lenard das Doppelte (0,23 Proc.) beobachtete.

Es wurde schliesslich noch eine Reihe von Messungen in einem starken Magnetfeld, (welches nachträglich als nahezu 5000 [cm-g-sec] ermittelt wurde) gemacht und zwar bei senkrechter Stellung der Spirale zu den Kraftlinien. Hierbei fand sich, wie bei Hrn. Lenard, der Widerstand des Wismuths mit oscillirendem Strom gemessen grösser, es war nämlich: Widerstand bei constantem Strom = 49,872 Ohm, bei oscillirendem Strom = 50,168 Ohm; Differenz osc. − const. = + 0,296 Ohm oder + 0,59 Proc.

Phys. Inst. Strassburg i. E., December 1890.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891. ANNALEN № 3.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLII.

I. *Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen; von Walter König.*

Vor einiger Zeit habe ich in den Berichten der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften einige Betrachtungen über die Entstehung der Kundt'schen Staubfiguren veröffentlicht. Ich will versuchen, die neue Erklärung dieser Erscheinung, die ich an jener Stelle aufgestellt, aber nur in den allgemeinen Umrissen angedeutet habe, im Folgenden durch ausführliche Darlegung genauer zu begründen.

Die Kundt'schen Staubfiguren und überhaupt die sogenannten akustischen Bewegungserscheinungen sind offenbar nichts anderes, als Bewegungen fester Körper, welche durch die Vorgänge in der die Körper umgebenden Flüssigkeit hervorgerufen und unterhalten werden. Die Vorgänge in der Flüssigkeit sind von doppelter Art, Bewegungen und Dichtigkeitsänderungen; dementsprechend könnte man erwarten, dass sich in dem Verhalten fester Körper in einer solchen schwingenden Flüssigkeit zwei Gruppen von Erscheinungen unterscheiden liessen, solche, bei denen die Flüssigkeit durch ihre Bewegung eine ungleichmässige Vertheilung des Druckes auf der Oberfläche der in ihr befindlichen festen Körper und dadurch eine Bewegung dieser veranlasst, und solche, bei denen das Gleiche im Zusammenhange mit den Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeit statt hat. Die ersteren würden an den Bäuchen, die letzteren in den Knoten einer stehenden Schwingung wahrnehmbar sein. Von den bekannten akustischen Bewegungserscheinungen gehört die Mehrzahl der ersten Gruppe an, so die Kundt'schen Staubfiguren, die Schallradiometer, die Rayleigh'schen

Scheibchen; sie zeigen alle ihre charakteristischen Bewegungen am schärfsten ausgebildet im Bauche einer Schwingung und beweisen dadurch, dass man in erster Linie die Bewegung der umgebenden Luftmasse als Ursache der Bewegung der festen Körper zu betrachten hat. Infolge dessen wird es für die Erklärung dieser Erscheinungen — wenigstens in erster Annäherung — genügen, von den Dichtigkeitsänderungen der schwingenden Luftmasse überhaupt vollkommen abzusehen. Dann vollziehen sich also die Erscheinungen so, als ob sich die festen Körper in einer hin- und herströmenden incompressiblen Flüssigkeit befänden, und man gewinnt den Vortheil, bekannte Sätze der Hydrodynamik auf sie anwenden zu können. Streng genommen würde diese Betrachtungsweise nur gültig sein für die unmittelbare Nachbarschaft der genauen Mitte des Schwingungsbauches, weil hier thatsächlich keine Dichtigkeitsänderungen eintreten, und sie würde für diesen Raum gelten unter der Voraussetzung, dass die Dimensionen der eingelagerten festen Körper und — soweit ihre gegenseitige Beeinflussung in Betracht kommt — ihre Abstände von einander unendlich klein gegen die Wellenlänge sind. Dass man unter diesen Bedingungen für eine elastische Flüssigkeit zu denselben Bewegungsformen kommt, wie für eine incompressible, sieht man deutlich an einem Beispiele, das Kirchhoff in seiner Mechanik behandelt.[1]) Kirchhoff findet für das Geschwindigkeitspotential einer Kugel, die in einer elastischen Flüssigkeit Schwingungen in der Richtung der z-Axe ausführt, den Ausdruck:

$$\varphi = \frac{\partial}{\partial z}\left(A\frac{\cos 2\pi\left(\frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)}{r} - B\frac{\sin 2\pi\left(\frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)}{r}\right),$$

in dem R den Kugelradius, T die Schwingungsdauer der Kugel und λ die Länge der durch diese Schwingungen erzeugten Luftwellen bedeuten. Der Ausdruck lässt sich in anderer Form schreiben:

$$\varphi = \left\{A\cos 2\pi\left(\frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T}\right) - B\sin 2\pi\left(\frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)\right.$$
$$\left. + 2\pi\frac{r}{\lambda}A\sin 2\pi\left(\frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T}\right) + 2\pi\frac{r}{\lambda}B\cos 2\pi\left(\frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T}\right)\right\} \times \frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial z}.$$

1) Kirchhoff, Mechanik. 2. Aufl. p. 321.

und geht, wenn R und r gegen λ unendlich klein sind, unter Vernachlässigung aller unendlich kleinen Grössen über in:

$$\varphi = \left(A \cos 2\pi \frac{t}{T} + B \sin 2\pi \frac{t}{T} \right) \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}.$$

Dieser Ausdruck aber hat die Form des Geschwindigkeitspotentials für eine schwingende Bewegung der Kugel in einer incompressiblen Flüssigkeit. Da die Lycopodiumkügelchen oder Korkstückchen, die man zur Erzeugung der Kundt'schen Staubfiguren anwendet, stets sehr klein gegen die Wellenlänge der benutzten Töne sind, so ist die Anwendung der genannten Betrachtungsweise auf diesen Fall unmittelbar gerechtfertigt.

Es genügt ferner, um die hydrodynamische Deutung der Erscheinungen im Princip darzulegen, hinsichtlich der Gestalt der in der Flüssigkeit befindlichen Körper die einfachsten Annahmen zu machen. Die Kräfte, welche die strömende Flüssigkeit vermöge der Oberflächendrucke auf sie ausübt, sind im allgemeinen sowohl bewegende als drehende Kräfte. Um die beiden Fälle gesondert zu behandeln, sollen zuvörderst die Drehungsmomente durch die Annahme ausgeschlossen werden, dass die Körper kugelförmig seien. Dann übt die schwingende Flüssigkeit zunächst auf jede einzelne Kugel direct Kräfte aus, welche wie die Bewegung der Flüssigkeit selber periodisch ihre Richtung wechseln. Infolge dieser periodischen Antriebe wird die Kugel selber in eine schwingende Bewegung gerathen, und es soll zunächst untersucht werden, wie gross die Mitbewegung der Kugel bei der schwingenden Bewegung der Flüssigkeit ist. Da hierbei nur die unmittelbare Wirkung der Flüssigkeitsströmung auf jede einzelne Kugel in Betracht gezogen werden soll, so genügt es, eine Kugel in einer unendlich ausgedehnten, geradlinig hin- und herströmenden Flüssigkeit anzunehmen. Die Rechnung ergibt, dass bei den gewöhnlich vorliegenden Verhältnissen (Lycopodiumkügelchen oder Korkstückchen in Luft) der Grad des Mitschwingens im allgemeinen gering sein, d. h. der Körper erheblich hinter der Bewegung der Flüssigkeit zurückbleiben wird. Infolge dieses

Zurückbleibens müssen sich in der Flüssigkeit in der Nähe des Körpers Strömungen ausbilden, wie sie durch eine ruhende Kugel in einer strömenden Flüssigkeit bewirkt werden. Befinden sich dann statt einer mehrere Kugeln in der schwingenden Flüssigkeit, so verursacht eine jede in der Nähe jeder anderen eine Störung der ursprünglichen Strömungsform, und aus der Asymmetrie, welche die Vertheilung des Oberflächendruckes nunmehr annimmt, folgt eine neue bewegende Kraft zweiter Ordnung, welche die Flüssigkeit auf die Kugeln, oder scheinbar die Kugeln auf einander ausüben. Um den Typus dieser Kräfte kennen zu lernen, genügt es, sie für den Fall zweier Kugeln zu berechnen. Diese Kräfte hängen von den Quadraten der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung ab; sie sind bei einer schwingenden Flüssigkeit auch periodisch in ihrer Grösse, aber constant in ihrer Richtung; sie können daher zu einer Fortbewegung der Körper Veranlassung geben. In der That sind diese Kräfte so beschaffen, dass sich die eigenthümliche rippenförmige Anordnung der Korktheilchen in den Kundt'schen Staubfiguren unmittelbar aus ihnen folgern lässt.

Auch bei der Behandlung der Drehungsmomente will ich die Betrachtung auf den einfachsten Fall beschränken. Es genügt hier, die unmittelbare Wirkung der strömenden Flüssigkeit auf einen einzelnen in ihr ruhenden Körper zu betrachten. Nimmt man als Form des Körpers die eines Rotationsellipsoides, so erhält man leicht zu berechnende Formeln, die für den Fall einer unendlich dünnen, kreisförmigen Scheibe eine besonders einfache Form annehmen. Auch dieses Drehungsmoment ist, wie die oben erwähnten Kräfte zweiter Ordnung, abhängig von dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit; es ist periodisch in seiner Grösse, aber es hat in jeder Phase der Bewegung der Flüssigkeit denselben Sinn. Das hieraus folgende Bestreben des Körpers eine bestimmte Stellung einzunehmen, gibt die Erklärung für die von Rayleigh[1]) beobachtete Einstellung kleiner, leicht beweglicher Scheibchen im Schwingungsbauche einer

1) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 5. Mai 1881. p. 110; Phil. Mag. (5) 14. p. 186. 1882.

Luftsäule. Hr. Rayleigh und nach ihm Hr. Grimsehl[1]) haben diese Thatsache zur Messung der Schallstärke zu verwerthen gesucht. Unsere Betrachtungen werden uns zu einer einfachen Formel führen, welche dieses Verfahren unmittelbar zur absoluten Messung der Schallstärke brauchbar machen würde. Doch dürfte es vor der Hand noch zweifelhaft erscheinen, ob die Anwendung der Grundsätze der reinen Hydrodynamik zur vollständigen Formulirung der Gesetzmässigkeit dieser Erscheinung ausreicht, oder ob man noch etwa die Reibungsvorgänge innerhalb der Flüssigkeit in Form eines Correctionsgliedes in Rechnung zu setzen hat. Darüber hätte eine Vergleichung der Formel mit der Erfahrung zu entscheiden.

Ich bemerke noch, dass, soviel mir bekannt ist, bisher nur eine Art akustischer Bewegungserscheinungen auf Grund von Ergebnissen hydrodynamischer Berechnungen erklärt worden ist: das sind die sogenannten akustischen Anziehungen und Abstossungen, welche von Guyot, Schellbach, Guthrie und Dvořák beobachtet worden sind.[2]) Ihre Erklärung beruht auf denselben Grundsätzen, wie sie in den hier zu behandelnden Fällen zur Anwendung kommen, ist aber erheblich complicirter. Die Kundt'schen Staubfiguren und die Rayleigh'schen Scheibchen dürften wohl die einfachsten Beispiele auf diesem Gebiete der Anwendung der Hydrodynamik darstellen.

I. Ueber das Mitschwingen einer Kugel in einer schwingenden Flüssigkeit.

Vorausgesetzt wird eine unendlich ausgedehnte Flüssigkeit, welche in geradliniger Bahn periodisch hin- und herströmt. Die Richtung dieser Bewegung wählen wir zur Z-Axe. Kräfte sollen auf die Theilchen der Flüssigkeit nicht wirken mit Ausnahme derjenigen Kräfte, welche die verlangte periodische Bewegung unterhalten; diese aber sollen aus-

1) Grimsehl, Wied. Ann. **34.** p. 1028. 1888.

2) Vgl. Guthrie, Phil. Mag. (4) **41.** p. 405. 1871; Dvořák, Pogg. Ann. **157.** p. 42. 1876. Hinsichtlich der theoretischen Erklärung vgl. Schiötz, Gött. Nachr. 1877. p. 306, sowie auch Basset, a Treatise on Hydrodynamics **1.** p. 246 ff. 1888.

schliesslich Oberflächendrucke sein, welche auf die im Unendlichen befindliche Begrenzung der Flüssigkeit wirken sollen. Diese können wir uns etwa gebildet denken aus einem unendlich weiten und unendlich langen Kreiscylinder, der die Z-Axe zur Axe hat und in der positiven und negativen Unendlichkeit dieser Axe durch bewegliche, zur Axe senkrechte Stempel verschlossen ist. Denken wir uns diese Stempel durch von aussen wirkende Kräfte gleichzeitig mit constantem Abstand hin- und herbewegt, so besitzt die in dem Raume zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit die verlangte Bewegung. Jene äusseren Kräfte brauchen nicht weiter specialisirt zu werden. Die ganze Bewegung würde gewissermaassen in mikroskopischer Vergrösserung den Vorgang darstellen, der sich in einem unendlich kleinen Raumelement im Schwingungsbauche einer tönenden Luft- oder Flüssigkeitssäule abspielt.

So lange die Flüssigkeit den Raum ganz und ausschliesslich erfüllt, wird sie sich offenbar als ein Ganzes, d. h. ohne gegenseitige Verschiebung ihrer Theilchen bewegen, nicht anders als ein fester Körper. Die Bewegung wird sich daher nicht ändern, wenn wir uns die Theilchen, die ein beliebig umgrenztes Volumen der Flüssigkeit ausmachen, starr miteinander verbunden denken. Betrachten wir die Bewegung dieses starren Theiles der Flüssigkeit für sich, so können wir sagen, dass sie ausschliesslich durch die Drucke, welche die umgebende Flüssigkeit auf diesen starren Theil ausübt, unterhalten wird. Die Grösse dieser bewegenden Kraft ist durch die Art der Bewegung und durch die bewegte Masse gegeben. Nennen wir die letztere m' und w ihre Geschwindigkeit zur Zeit t, so muss die bewegende Kraft, d. h. die Resultante der von der Flüssigkeit ausgeübten Drucke, die wir Z nennen wollen, $= m' dw/dt$ sein. Specialisiren wir den Fall noch, indem wir uns den starren Theil der Flüssigkeit als Kugel vom Radius R denken; ist dann μ die Dichtigkeit der Flüssigkeit, so ist $m' = \frac{4}{3}\pi R^3 \mu$. Endlich sei die Bewegung der Flüssigkeit gegeben durch:

$$w = w_0 \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

eine Bewegung, der offenbar das Geschwindigkeitspotential:

$$\varphi_1 = w_0 z \,.\, \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

entsprechen würde. Denken wir uns die Flüssigkeitskugel ersetzt durch eine andere starre Kugel von gleicher Grösse, aber von anderer Masse m, so ist, damit auch diese Kugel die beschriebene Bewegung ausführt, eine auf sie wirkende Kraft von der Grösse $m\,dw/dt$ erforderlich. Die in gleicher Bewegung befindliche Flüssigkeit übt nur eine Kraft von der Grösse $m'\,dw/dt$ aus. Folglich muss, damit auch in diesem Falle Kugel und Flüssigkeit sich wie ein starres System bewegen, ausser denjenigen Kräften, welche die Flüssigkeitsbewegung erzeugen, eine auf die Kugel allein wirkende Zusatzkraft F_1 von der Grösse $(m - m')\,dw/dt$ gegeben sein.

Besteht keine derartige Kraft, so werden, wenn m und m' von einander verschieden sind, relative Bewegungen der Flüssigkeitstheilchen gegen die Kugel entstehen, und es werden sich um die Kugel herum Störungen der geradlinigen Strömung ausbilden von der Art derjenigen, welche eine ruhende Kugel in einem Flüssigkeitsstrome erzeugt. Wir betrachten zunächst noch diesen Specialfall; die Combination beider Fälle wird dann die Lösung unseres Problems ergeben.

Wenn in einer Flüssigkeit, die mit der constanten Geschwindigkeit ω in der Richtung der positiven Z-Axe strömt, eine Kugel vom Radius R ruht und deren Centrum zum Anfangspunkte der Coordinaten gewählt wird, so hat das Geschwindigkeitspotential die Form[1]):

$$\varphi_2 = \omega\left(z - \frac{R^3}{2}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right).$$

Aus dem Geschwindigkeitspotential berechnet sich der in der Flüssigkeit herrschende Druck, abgesehen von einem constanten Gliede, nach der Formel[2]):

$$p = -\mu\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{\mu}{2}\left\{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right\}$$

und die Kenntniss dieser Grösse ergibt die Componenten des von der Flüssigkeit auf den ruhenden Körper ausgeübten

1) Kirchhoff, Mechanik. 2. Aufl. p. 222.

2) Kirchhoff, l. c. p. 171.

Gesammtdruckes mittelst der über die Oberfläche des K
pers auszudehnenden Integrale:

$$X = -\int p \cos\alpha \, dS, \quad Y = -\int p \cos\beta \, dS, \quad Z = -\int p \cos\gamma \, dS$$

wobei α, β, γ die Winkel der nach aussen gerichteten N
male der Körperoberfläche mit den Coordinatenaxen bedeu
Das Ergebniss der Rechnung für den Fall einer stationä
Bewegung ist bekannt; ein mit constanter Geschwindigk
fliessender Strom einer reibungslosen Flüssigkeit übt auf e
in ihm ruhende Kugel überhaupt keine fortbewegende K
aus. Anders, wenn die Bewegung nicht stationär ist. A
dann wird der Einfluss einer in der Flüssigkeit ruhen
Kugel durch obigen Werth des Geschwindigkeitspotenti
dargestellt; nur ist dann ω nicht mehr als constant, sond
als eine Function der Zeit zu betrachten[1]) und infolge
sen hat $\partial\varphi/\partial t$ nicht mehr den Werth Null, sondern
$= z(1 + R^3/2r^3)\,\partial\omega/\partial t$, also für die Oberfläche der Ku
$= \frac{3}{2}\partial\omega/\partial t . z$. Dies in den Ausdruck für p und in
obigen Integrale eingesetzt, ergibt als Resultante der auf
Kugel ausgeübten Flüssigkeitsdrucke eine bewegende K
in Richtung der Flüssigkeitsströmung von der Grösse:

$$Z = \tfrac{3}{2} \cdot \tfrac{1}{3}\pi R^3 \mu \frac{\partial\omega}{\partial t} = \tfrac{3}{2} m' \frac{\partial\omega}{\partial t} .$$

Das Resultat entspricht dem bekannten Satze, dass e
Kugel, die sich in einer ruhenden Flüssigkeit geradlinig
veränderlicher Geschwindigkeit bewegt, seitens der Flüs
keit eine Gegenwirkung erfährt, die durch das Product
der halben Masse der verdrängten Flüssigkeit in die
schleunigung der Kugel gemessen wird.

Nehmen wir im Besonderen:

$$\omega = \omega_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

an, so haben wir wieder eine mit der Periode T hin-
herströmende Bewegung der Flüssigkeit im Unendlichen;
Geschwindigkeitspotential:

$$\varphi_2 = \omega_0 \cos 2\pi \frac{t}{T} \left(z - \frac{R^3}{2} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right)$$

1) W. Voigt, Elementare Mechanik. p. 353.

stellt den Einfluss einer im Coordinatenanfang ruhenden Kugel auf eine solche Bewegung dar, und dabei muss auf diese Kugel, wenn sie frei schwebend in der Flüssigkeit ruhen soll, eine äussere Kraft wirken, welche in jedem Augenblicke der von der Flüssigkeit ausgeübten beschleunigenden Druckkraft das Gleichgewicht hält, d. h. eine Kraft von der Form:

$$F_2 = -\tfrac{3}{2}m'\frac{\partial\omega}{\partial t} = +\tfrac{3}{2}\frac{2\pi}{T}\omega_0 m' \sin 2\pi\frac{t}{T}.$$

Wir combiniren schliesslich die beiden besprochenen Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen in der Art, dass wir uns zu der zuletzt erörterten Bewegung der Flüssigkeit bei ruhender Kugel eine periodische Gesammtbewegung des ganzen Systems nach Art der zuerst besprochenen Bewegungsform hinzugefügt denken; die Periode beider Bewegungen sei dieselbe; Amplitude und Phase der ersten Bewegungsform aber sollen so gewählt werden, dass die Zusatzkraft F_1, welche zur Herstellung dieser Bewegung auf die Kugel wirken muss, in jedem Augenblicke der Zusatzkraft F_2, welche zur Herstellung der zweiten Bewegungsform erforderlich ist, gleich und entgegengesetzt gerichtet ist. Bezeichnet man die Geschwindigkeit, die dem ganzen System ertheilt wird, wie vorhin mit w, wobei:

$$w = w_0 \cos\left(2\pi\frac{t}{T} + \delta\right)$$

zu setzen ist, so lautet die Bedingung $F_1 + F_2 = 0$:

$$(m - m')\frac{\partial w}{\partial t} - \tfrac{3}{2}m'\frac{\partial\omega}{\partial t} = 0.$$

Ist die Bedingung erfüllt, so wirken auf die Kugel offenbar gar keine äusseren Kräfte mehr ein. Die Bewegung der Kugel ist dann also anzusehen als ausschliesslich durch die Bewegung der Flüssigkeit hervorgebracht. Die Geschwindigkeit der Kugel ist w, die der Flüssigkeit $w + \omega = v$, und das Verhältniss der Maximalgeschwindigkeiten w_0/v_0, das zugleich das Verhältniss der Amplituden der Bewegung ist, gibt uns das gesuchte Maass für die Stärke des Mitschwingens der Kugel in der schwingenden Flüssigkeit. Die aufgestellte Bedingung ergibt die Gleichung:

$$(m - m')w_0 . \sin\left(2\pi\frac{t}{T} + \delta\right) - \tfrac{3}{2}m'\omega_0 \sin 2\pi\frac{t}{T} = 0.$$

Da diese für alle Werthe von t erfüllt sein soll, so muss $\delta = 0$ sein, und man erhält:

$$w_0 = \frac{\frac{3}{2}m'}{m - m'}\,\omega_0,$$

und daraus für das Amplitudenverhältniss:

$$\frac{w_0}{v_0} = \frac{3m'}{2m + m'}.$$

Bezeichnet man noch das Verhältniss der Dichtigkeiten der Substanz der Kugel und der Flüssigkeit, also das Verhältniss der Massen m/m' mit σ, so ist schliesslich:

$$\frac{w_0}{v_0} = \frac{3}{2\sigma + 1}.$$

Die vorstehenden Betrachtungen setzten eine reibungslose Flüssigkeit voraus. Will man den Einfluss der Reibung berücksichtigen, so kann man ebenfalls von einem bereits gelösten, bekannten Probleme ausgehen und auf dieses eine der soeben benutzten ganz ähnliche Betrachtungsweise anwenden. Die Pendelschwingungen einer Kugel in einer reibenden Flüssigkeit sind mehrfach behandelt worden, so von Stokes, O. E. Meyer, Kirchhoff. Ich verweise hinsichtlich der Einzelheiten auf die Hydrodynamik von Basset[1]) und entnehme der von ihm gegebenen Darstellung direct den folgenden, unserer Bezeichnungsweise angepassten Ausdruck für den Widerstand, den die schwingende Kugel seitens der Flüssigkeit erfährt:

$$Z = -\frac{m'}{2}\left\{\left(1 + \frac{9}{2KR}\right)\frac{d\omega}{dt} + \frac{9n}{2KR}\left(1 + \frac{1}{KR}\right)\omega\right\}.$$

Dabei bedeuten R den Kugelradius, m' die Masse der verdrängten Flüssigkeit, ω die Geschwindigkeit der Kugel, $T = 2\pi/n$ die Schwingungsdauer und K den Werth von $(n\mu/2k)^{1/2}$, unter k die Reibungsconstante verstanden. Nehmen wir ω in der Form an:

$$\omega = \omega_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

und führen noch die Bezeichnung ein:

$$b = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{kT}{\mu\pi}},$$

1) Basset, A Treatise on Hydrodynamics 2. p. 263. 1888.

so hat Z den Werth:

$$(1)\quad Z = +\omega_0 \frac{2\pi}{T}\left(\frac{m'}{2} + \tfrac{2}{3}m'b\right)\sin 2\pi\frac{t}{T} - \omega_0 \tfrac{2}{3}\frac{2\pi m'}{T} b(1+b)\cos 2\pi\frac{t}{T}.$$

Bedeutet ζ die Verrückung der Kugel zur Zeit t, so würden wir durch die Annahme, dass auf die Kugel eine äussere Kraft Z' vom Betrage $-\alpha^2\zeta$ wirke, Pendelschwingungen der Kugel von abnehmender Amplitude erhalten. Damit die Kugel entsprechend dem obigen Werthe von ω Schwingungen von constanter Amplitude beschreibt, muss offenbar eine äussere Kraft:

$$(2)\qquad Z' = -\alpha^2\zeta - Z$$

auf sie wirken; denn dann lautet die Bewegungsgleichung der Kugel:

$$m\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -\alpha^2\zeta - Z + Z.$$

Da in diesem Falle $-\alpha^2\zeta = m\,.\,d\omega/dt$ ist, so erhält man unter Benutzung von (1) für die die beschriebene Art der Schwingung unterhaltende äussere Kraft den Ausdruck:

$$(3)\quad \begin{cases} Z' = -\omega_0 \frac{2\pi}{T}\left(m + \frac{m'}{2} + \tfrac{2}{3}m'b\right)\sin 2\pi\frac{t}{T} \\ \qquad\qquad + \omega_0 \tfrac{2}{3}\frac{2\pi m'}{T} b(1+b)\cos 2\pi\frac{t}{T}, \\ \quad = -B\sin\left(2\pi\frac{t}{T} - \delta\right). \end{cases}$$

wenn B und δ durch die folgenden Gleichungen definirt sind:

$$(4)\quad \begin{cases} B\cos\delta = \omega_0\frac{2\pi}{T}\left(m + \frac{m'}{2} + \tfrac{2}{3}m'b\right), \\ B\sin\delta = \omega_0\frac{2\pi}{T}\tfrac{2}{3}m'b(1+b). \end{cases}$$

Zu der so bestimmten Bewegung denken wir uns eine periodische Gesammtbewegung des ganzen Systems, als eines starren, in der Weise hinzugefügt, wie wir es oben bei dem Falle einer reibungslosen Flüssigkeit bereits besprochen haben. Da hierbei relative Verschiebungen der Theilchen nicht vorkommen, so sind die Bewegungsgleichungen für eine reibende Flüssigkeit auch hierbei selbstverständlich erfüllt, und die Summe beider Lösungen wird daher, entsprechend der Form jener Differentialgleichungen, wieder eine mögliche Lösung dieser Gleichungen darstellen. Diese zweite Bewegung, die ebenfalls parallel der Z-Axe und mit derselben Periode

wie die erste erfolgen soll, erfordert einerseits auf die Flüssigkeit wirkende Druckkräfte, deren Angriffsflächen im Unendlichen liegen sollen, und andererseits eine auf die Kugel wirkende äussere Kraft Z'' von der Grösse $(m - m').dv/dt$, wenn v die Geschwindigkeit des Systems in diesem Falle bedeutet. Amplitude und Phase dieser zweiten Bewegung sollen so gewählt werden, dass die durch sie bestimmte Kraft Z'' in jedem Augenblicke der zur Erzeugung der ersten Bewegung erforderlichen Kraft Z' gleich und entgegengerichtet ist. Demnach muss v die Form haben:

$$v = v_0 \cos\left(2\pi \frac{t}{T} - \delta\right), \tag{5}$$

und es muss die Bedingung bestehen:

$$v_0 = -\frac{B}{m - m'} \cdot \frac{T}{2\pi}. \tag{6}$$

Die Summe der auf die Kugel wirkenden äusseren Kräfte ist dann in jedem Augenblicke gleich Null und die resultirende Bewegung der Kugel kann daher angesehen werden als ausschliesslich hervorgebracht durch die Drucke, welche die Flüssigkeit infolge der durch (5) definirten Bewegung auf die Kugel ausübt. Die Bewegung der Kugel im Verhältniss zu der der Flüssigkeit, d. h. der Grad des Mitschwingens bestimmt sich dann leicht in folgender Weise:

Die resultirende Geschwindigkeit der Kugel w ist nach dem Gesagten:

$$\left\{\begin{aligned} w &= \omega + v \\ &= \left(\omega_0 - \frac{B\cos\delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi}\right) \cos 2\pi \frac{t}{T} - \frac{B\sin\delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi} \sin 2\pi \frac{t}{T} \\ &= w_0 \cos\left(2\pi \frac{t}{T} + \varepsilon\right), \end{aligned}\right. \tag{7}$$

wobei w_0 und ε durch folgende Bedingungen bestimmt sind:

$$\left\{\begin{aligned} w_0 \cos\varepsilon &= \omega_0 - \frac{B\cos\delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi}, \\ w_0 \sin\varepsilon &= \frac{B\sin\delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi}. \end{aligned}\right. \tag{8}$$

Mittelst der Gleichungen (4) und (8) sind die gesuchten Grössen, nämlich die Phasendifferenz $\varepsilon + \delta$ zwischen der Schwingung der Kugel und der der Flüssigkeit im Unend-

lichen, und das Verhältniss w_0/v_0 zu berechnen; letzteres gibt wieder wie vorhin das Maass für die Stärke des Mitschwingens ab. Wir erhalten zunächst durch Einführung von (4) in (8):

$$(9)\qquad \begin{cases} w_0 \cos\varepsilon = -\dfrac{\omega_0}{m-m'}\left(3\dfrac{m'}{2}+\dfrac{9}{4}m'b\right), \\ w_0 \sin\varepsilon = \dfrac{\omega_0}{m-m'}\dfrac{9}{4}m'b(1+b), \end{cases}$$

und folglich:
$$\operatorname{tg}\varepsilon = -\frac{b+b^2}{\frac{2}{3}+b},$$

ferner aus (4):
$$\operatorname{tg}\delta = \frac{b+b^2}{\frac{2}{3}\frac{2\sigma+1}{3}+b} = \frac{b+b^2}{\frac{2}{3}a+b},$$

wenn wir das Amplitudenverhältniss in der reibungslosen Flüssigkeit $3/(2\sigma+1)$ mit $1/a$ bezeichnen. Aus der Vereinigung beider Gleichungen folgt:

$$(10)\qquad \operatorname{tg}(\varepsilon+\delta) = -\tfrac{3}{2}(a-1)\frac{b+b^2}{a+\frac{3}{2}(a+1)b+\frac{9}{2}b^2+\frac{9}{2}b^3+\frac{9}{4}b^4}.$$

Andererseits ergibt sich aus (4) und (6):

$$v_0^2 = \tfrac{9}{4}\frac{\omega_0^2 m'^2}{(m-m')^2}\{a^2+3ab+\tfrac{9}{2}b^2+\tfrac{9}{2}b^3+\tfrac{9}{4}b^4\}$$

und aus (9):

$$w_0^2 = \tfrac{9}{4}\frac{\omega_0^2 m'^2}{(m-m')^2}\{1+3b+\tfrac{9}{2}b^2+\tfrac{9}{2}b^3+\tfrac{9}{4}b^4\},$$

also:

$$(11)\qquad \frac{w_0}{v_0} = \sqrt{\frac{1+3b+\frac{9}{2}b^2+\frac{9}{2}b^3+\frac{9}{4}b^4}{a^2+3ab+\frac{9}{2}b^2+\frac{9}{2}b^3+\frac{9}{4}b^4}}.$$

Die Gleichungen (10) und (11) enthalten die Lösung des Problems, wenn wir hinzunehmen, dass:

$$a = \frac{2\sigma+1}{3} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{kT}{\mu\pi}} \quad \text{ist.}$$

Man ersieht aus ihnen, dass für $\sigma = 1$, d. h. wenn die Masse der Kugel gleich der der verdrängten Flüssigkeit ist, die Phasendifferenz $\varepsilon+\delta = 0$ und $w_0 = v_0$ wird. Andererseits verschwindet die Phasendifferenz für $b = 0$; dies ist offenbar der Fall bei einer reibungslosen Flüssigkeit; das Amplitudenverhältniss wird bei diesem Werth von b:

$$\frac{w_0}{v_0} = \frac{1}{a} = \frac{3}{2\sigma+1},$$

wie wir es oben bereits gefunden hatten. Das Auftreten einer Phasendifferenz zwischen der Schwingung der Flüssigkeit und der dadurch verursachten Schwingung der Kugel ist also durch die Reibung der Flüssigkeit bedingt; derartige Phasendifferenzen zwischen den verschiedenen Schichten der bewegten Flüssigkeit treten bei oscillatorischen Bewegungen reibender Flüssigkeiten immer auf. Die Gleichung (10) lehrt aber ferner, dass die Phasendifferenz auch dann gegen Null convergirt, wenn b sehr gross wird, so gross, dass alle übrigen Glieder gegen b^4 zu vernachlässigen sind. Das würde bei gleichem Kugelradius für sehr grosse Werthe der Schwingungsdauer und bei bestimmter Schwingungsdauer für ausserordentlich kleine Werthe des Kugelradius eintreten können. Für diesen Fall wäre zugleich $w_0 = v_0$. Auch dieses Ergebniss ist unmittelbar verständlich. Eine unendlich kleine Kugel wird die Bewegungen der Flüssigkeit vollständig mitmachen. Da demnach die Phasendifferenz zweimal gegen Null convergirt, so muss sie für einen bestimmten Werth von b ein Maximum besitzen.

Die Gleichungen sind unter der Annahme abgeleitet, dass die Flüssigkeit incompressibel sei. Nach dem in der Einleitung Bemerkten wird man erwarten dürfen, dass diese Gleichungen wenigstens als eine angenäherte Lösung auch für den Fall compressibler Medien angesehen werden können, vorausgesetzt, dass der Kugelradius sehr klein ist gegen die Länge der Schallwelle, welche in dem vorausgesetzten Mittel der gegebenen Schwingungsdauer entsprechen würde. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn wir die Gleichungen anwenden, um uns über die Mitbewegung kleiner Körper im Schwingungsbauche einer stehenden Luftwelle, z. B. des Staubes in der Kundt'schen Röhre, eine ungefähre Vorstellung zu machen. Allerdings könnte hier ein anderer Einwand erhoben werden. Der Behandlung unseres Ausgangsproblems, der Schwingungen einer Kugel in einer reibenden Flüssigkeit, liegt, wie bei allen Reibungsproblemen, die Voraussetzung zu Grunde, dass die Geschwindigkeiten unendlich klein seien. Diese Voraussetzung dürfte aber bei den schnellen akustischen Schwingungen, um die es sich hier handelt, kaum mehr zutreffen; die Versuche, welche Hr.

Kayser über die Schallgeschwindigkeit in Röhren angestellt hat[1]), sprechen vielmehr entschieden gegen diese Voraussetzung. Denn auch die Formel, welche Kirchhoff für den Einfluss der Reibung und der Wärmeleitung auf die Schallbewegung in Röhren abgeleitet hat[2]), beruht auf der Annahme unendlich kleiner Geschwindigkeiten. Hr. Kayser aber findet, dass diese Formel zwar der Form nach den Beobachtungen genügt, dass jedoch dem Coëfficienten des Correctionsgliedes nicht derjenige Werth, welcher sich aus den üblichen Bestimmungen der Reibung und Wärmeleitung ergeben würde, sondern ein viermal grösserer zuertheilt werden muss, wenn die Formel zu dem richtigen Werthe der Schallgeschwindigkeit führen soll. Der genannte Coëfficient γ enthält die Reibungsconstante k und die Constante der Wärmeleitung ν in der Form:

$$\gamma = \sqrt{k} + \left(\frac{a}{b} - \frac{b}{a}\right)\sqrt{\nu},$$

wobei a den wahren, b den Newton'schen Werth der Schallgeschwindigkeit bedeutet. Nach Kirchhoff dürfte besonders die Berechtigung, den gewöhnlichen Wärmeleitungscoëfficienten für ν zu setzen, zweifelhaft erscheinen. Darnach würde der Hauptantheil der Kayser'schen Correction auf das zweite Glied des Coëfficienten fallen, und man würde jedenfalls für den Reibungscoëfficienten schon zu hoch greifen, wenn man die Correction gleichmässig auf beide Glieder vertheilen, d. h. jeden der Coëfficienten 16mal grösser als seinem gewöhnlichen Werthe nach annehmen wollte. Auch in unserem Probleme handelt es sich um den Einfluss der Reibung bei Schallschwingungen, und die Analogie mit den Versuchen Kayser's könnte den Gedanken nahe legen, dass auch unsere Formeln der Wirklichkeit besser entsprechen würden, wenn man in ihnen der Reibungsconstante statt des gewöhnlichen Werthes einen anderen, ähnlich wie bei den Versuchen Kayser's zuertheilte. Aber der Einfluss der Reibung ist gerade bei Luftschwingungen überhaupt nur gering. Denn wegen der geringen Dichte der Luft gegen

1) H. Kayser, Wied. Ann. 2. p. 218. 1877.
2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868.

die der festen und flüssigen Substanzen wird a stets sehr gross sein, b dagegen wird wegen des geringen Betrages der Schwingungsdauer bei den höheren, für die Kundt'schen Versuche meist benutzten Tönen im allgemeinen klein sein und gegen a nur dann ins Gewicht fallen, wenn der Radius der Kugel ausserordentlich klein ist. Um die Verhältnisse zu veranschaulichen, mögen einige Beispiele berechnet werden. Dabei sollen, um den Einfluss der Reibung deutlicher hervortreten zu lassen, die Berechnungen sowohl mit dem gewöhnlichen, als auch mit einem 16mal grösseren Werthe des Reibungscoëfficienten durchgeführt werden.

1. Die Kugel sei aus Kork und von der Grösse der Korkstäubchen, die man zur Erzeugung der Kundt'schen Staubfiguren verwendet, also R etwa 0,02 cm. Nehmen wir die Dichtigkeit des Korkes $= 0{,}2$, die der Luft $\mu = 0{,}0012$, so ist $a = 111{,}4$. Also das Amplitudenverhältniss in einer reibungslosen Flüssigkeit:

$$\frac{v_0}{w_0} = \frac{1}{a} = 0{,}009.$$

Die Schwingungszahl des benutzten Tones sei 2000, also $T = 0{,}0_3 5$ sec.; dem würde ein Knotenabstand von 8,25 cm in der Kundt'schen Röhre entsprechen. Endlich ist für Luft der gewöhnliche Werth des Reibungscoëfficienten:

$$k = 0{,}0_3 19 \ \frac{g}{\text{cm sec}}.$$

Mit diesem Werthe der Reibungsconstanten berechnet sich b zu 0,2510 und daraus:

$$\frac{w_0}{r_0} = 0{,}013, \qquad \varepsilon + \delta = -18^0\,39',$$

während für einen 16mal grösseren Werth von k sich ergeben würde:

$$\frac{w_0}{r_0} = 0{,}035 \quad \text{und} \quad \varepsilon + \delta = -48^0\,46'.$$

2. Die Kugel sei ein Wassertröpfchen von der Grösse eines Wolken- oder Nebelelementes. Nehmen wir ihren Radius $= 0{,}001$ cm an, so würde nach der Stokes'schen Formel ihre infolge der Luftreibung constante Fallgeschwindigkeit in vollkommen ruhiger Luft ungefähr 1 cm betragen.

Für eine solche Kugel ergibt unsere Formel $a = 555{,}8$; also das Amplitudenverhältniss ohne Berücksichtigung der Reibung:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0{,}0018.$$

Für $k = 0{,}0_8 19$ ist $b = 5{,}020$ und daraus:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0{,}082, \qquad \varepsilon + \delta = -74^0\,45',$$

während der 16mal grössere Werth von k zu den Werthen führen würde:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0{,}74 \qquad \varepsilon + \delta = -39^0\,45'.$$

3. Nimmt man in dem zweiten Beispiele den Werth von R nur halb so gross, also $R = 0{,}0_8 5$ cm — die Fallgeschwindigkeit würde dann ungefähr 3 mm in der Secunde betragen — so erhält man für den kleineren Werth von k:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0{,}28 \quad \text{und} \quad \varepsilon + \delta = -68^0\,15',$$

für den grösseren dagegen:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0{,}97 \quad \text{und} \quad \varepsilon + \delta = -12^0\,27'.$$

Man ersieht aus diesen Beispielen, wie bedeutend der Einfluss der Reibung wird, sobald die Grösse der Kugeln so gering ist, dass auch ihre Geschwindigkeit beim freien Falle ausschliesslich durch den Reibungswiderstand bestimmt ist. Aber abgesehen von diesen extremen Fällen wird selbst bei Körpern von so geringen Dimensionen, wie sie Korkstaub hat, und selbst unter dem Einflusse der Reibung der Grad des Mitschwingens immer nur ein sehr geringer sein. Das gilt für den Fall einzelner Kugeln, die allseitig von der Flüssigkeit umgeben sind; es wird in erhöhtem Maasse gelten, wenn die Körper auf einer festen Unterlage ruhen. Man könnte einwenden, dass Cl. Neumann[1]) durch intermittirende Beleuchtung ein thatsächliches Hin- und Herschwingen der Rippen der Kundt'schen Staubfiguren beobachtet hat. Doch lassen sich aus unseren, für eine einzelne Kugel abgeleiteten Formeln natürlich keinerlei Schlüsse auf den Grad des Mitschwingens ziehen, der einer solchen wandförmigen Gruppirung von Körperchen zukommen würde.

1) Cl. Neumann, Wien. Anzeiger. 1870. Nr. 28. p. 221.

Jedenfalls glaube ich aus diesen Betrachtungen folgende zwei Schlüsse ziehen zu können:

1. Wenn wir im Schwingungsbauche einer Kundt'schen Röhre den Staub beim Tönen in Bewegung gerathen sehen, so werden diese Bewegungen anderen Kräften als der rein fortführenden Wirkung der hin- und herströmenden Luftmasse zuzuschreiben sein.

2. Für die weitere Behandlung der akustischen Bewegungserscheinungen, im besonderen für die Herleitung der die Bewegung des Staubes erzeugenden Kräfte aus hydrodynamischen Principien wird es in anbetracht des geringen Grades des Mitschwingens gestattet sein, die festen Körperchen in der schwingenden Flüssigkeit überhaupt als ruhend zu betrachten.

Physikal. Inst. der Univ. Leipzig, Dec. 1890.

II. *Beziehung zwischen Absorption und Empfindlichkeit sensibilisirter Platten; von J. J. Acworth.*

(Hierzu Taf. III u. IV.)

Einleitung.

In einer Notiz über „Luminescenz und chemische Wirkungen des Lichtes" hat E. Wiedemann[1]) eine Theorie in Bezug auf die Schwingungen der Molecüle, ihre Amplituden und die damit zusammenhängenden Zersetzungserscheinungen etwa mit folgenden Worten gegeben:

„Das Auftreten von Luminescenz[2]) ist ein Zeichen, dass innerhalb eines Molecüles sehr lebhafte Schwingungsbewegungen vorhanden sind. Derartige gesteigerte Schwingungsbewegungen müssen offenbar in allen Fällen auftreten, wo eine Absorption eines einfallenden Lichtstrahles stattfindet, denn die Absorption beruht in der Vergrösserung der Amplituden der Schwingungen im Molecül auf Kosten der einfallenden; die in diesen Schwingungen innerhalb des Molecüls vorhandene Energie wird dann sei es in Strahlung, sei es in Wärmebewegung verwandelt. Wir können beide Vorgänge als eine Art Dämpfung auffassen. Bei der Fluorescenz spielt der erste Factor eine grosse Rolle, bei der Absorption ohne Lichtentwickelung der zweite.

Ist a die Amplitude des einfallenden Lichtes, α eine dem Absorptionscoëfficient entsprechende Grösse, β eine Grösse, die die Dämpfung misst, so ist die Amplitude in den absorbirenden Theilchen zur Zeit t nach Beginn des Versuches, wenn C eine Constante ist:

$$\delta = C\frac{\alpha a}{\beta}(1 - e^{-\beta t}).$$

Die grösste Amplitude, die überhaupt entstehen kann, ist:

$$D = C\frac{\alpha a}{\beta}.$$

1) E. Wiedemann, Eder's Jahrbuch. 1890.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

Ist ein Körper durch einfallendes Licht zersetzbar, so tritt diese Zersetzung ein, wenn infolge der Absorption die Amplitude δ im Molecül eine bestimmte Grösse erreicht hat. Bleibt der Maximalwerth von δ, d. h. D, unter einer bestimmten Grösse, so kann überhaupt keine Zersetzung stattfinden. Der Werth von D hängt aber einmal von α und dann von β ab; ist $\alpha = 0$, d. h. ist die Absorption Null, so ist auch $D = 0$, also die chemische Wirkung Null; ist β sehr gross, findet also die Umwandlung der Bewegung innerhalb des Molecüls sehr schnell statt, so zeigt sich trotz starker Absorption keine Zersetzung.

Nun ist β wahrscheinlich für die Stellen stärkster Absorption am grössten, daher kann, wenn wir mit der betreffenden Substanz eine Platte sensibilisiren, sehr wohl für einfallende Strahlen, die diesem Maximum entsprechen, nicht das Maximum der Empfindlichkeit eintreten, sondern für andere ihnen benachbarte."

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann habe ich in dieser Richtung Versuche angestellt, um sowohl die Absorption, als auch die Sensibilität (Empfindlichkeit) für Platten zu bestimmen, die mit einer durch Farbstoffe sensibilisirten Bromsilberemulsion überzogen waren.

Zunächst soll eine kurze historische Uebersicht über frühere Arbeiten in dieser Richtung gegeben werden; ich möchte aber gleich bemerken, dass bisher nicht die Absorption der Bromsilberplatte selbst genauer untersucht wurde, die für verschiedene Theile des Spectrums sensibilisirt war, sondern dass dies für gefärbte Gelatineplatten ohne Bromsilberzusatz oder mit Lösungen des Farbstoffes geschah.

H. W. Vogel hat gezeigt, dass eine Sensibilität in demjenigen Theile des Spectrums eintritt, in dem auch die Absorption sich zeigt — eine Thatsache, die natürlich richtig ist; aber er ging noch weiter, indem er annahm, dass das Sensibilitätsmaximum und das Absorptionsmaximum zusammenfallen.

Auch Abney stellt die Behauptung auf, dass Sensibilität und Absorption der Lage nach im Spectrum durchaus übereinstimmen. In einem Vortrage[1]), den er letztes Jahr hielt, sagte er:

1) Abney, Photo. News. 21. Juni 1889.

„Dieses Papier wurde mit Bromsilber bedeckt, und wenn man eine Bromsilberschicht vor den Spalt stellt, sieht man, dass die Absorption genau an der Stelle auftritt, wo die chemische Wirkung stattgefunden hat."

C. H. Bothamley bemerkt in einem Vortrage, den er am 30. Januar 1887 vor der chemischen Industriegesellschaft gehalten hat, folgendes: „Wenn die Absorptionsspectra (eines mit dem Farbstoff überzogenen Gelatinehäutchens), die auf diese Art beobachtet werden, mit der Sensibilisirungswirkung der einzelnen Farbstoffe verglichen wurden, so findet man, dass in jedem Falle das Absorptionsband und das Band der Sensibilisirungswirkung einander entsprechen, aber nicht zusammenfallen. Die Stelle der Sensibilisirungswirkung ist dem rothen Ende des Spectrums näher, wie die des Absorptionsmaximums. Dies Verschieben rührt von der Verbindung des Farbstoffes mit den dichten Theilchen des Silberbromids her, übereinstimmend mit dem Gesetze von Kundt. Wenn jedoch das Absorptionsspectrum der gefärbten Bromsilbergelatine selbst untersucht wird, so findet man, dass das Absorptionsband und die Stelle der Sensibilisirung absolut übereinstimmen, — ein Resultat, das eine weitere Bestätigung der zuerst von Draper gefundenen und von H. W. Vogel u. A. sicher bestätigten Thatsache liefert, dass, wenn Lichtstrahlen irgend eine Wirkung auf eine Substanz ausüben sollen, sie von dieser Substanz absorbirt werden müssen.

Einige Versuche von J. B. Messerschmitt[1]), welcher die Absorptionscoëfficienten einer Reihe von Farbstoffen bestimmte, die in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst waren, führten diesen zu dem Schlusse, dass die Absorptionsbanden der Farbstoffe keine bestimmte Lage im Spectrum haben, sondern dass diese bedeutend durch das umgebende Medium beeinflusst wird. Mit der Zunahme der Dichtigkeit des Lösungsmittels wächst auch die Verschiebung der Absorptionsbänder gegen das Roth. Die von ihm bestimmten Lagen des Absorptionsmaxima und Sensibilisirungsmaxima fallen durchaus nicht zusammen; er glaubt aber, dass wir uns ein Lösungsmittel so dicht denken können, dass die Verschiebung der Absorptionsbanden so

1) J. B. Messerschmidt, Wied. Ann. 25. p. 655. 1885.

gross wird, dass sie mit den Lagen der Sensibilisirungswirkung zusammenfallen. Er nahm an, dass dies bei dem dichten Bromsilber der Fall sei.

Eder sagt in seinem neuen Werke: „Photographie mit Bromsilbergelatine" so ziemlich dasselbe, was die Verschiebung der Sensibilisirungswirkung gegenüber der Absorption des Farbstoffes selbst betrifft. „Dadurch ist bewiesen, dass das Maximum der Sensibilisirung bei gefärbten Bromsilbergelatineplatten mit dem Maximum der Absorption in gefärbter Gelatine nicht identisch ist, sondern dass man die Färbung des Bromsilbers selbst in Betracht ziehen muss. Dass das Bromsilbermolecül thatsächlich gefärbt wird, habe ich experimentell gezeigt. Zur Erklärung der grösseren Verschiebung des Maximums der mit Lichtabsorption verbundenen photographischen Sensibilisirung von Bromsilber kann das Kundt'sche Gesetz angeführt werden, nach welchem in den meisten Fällen mit der Zunahme des Brechungsvermögens des Mediums der Absorptionsstreifen des von ihm eingeschlossenen Farbstoffes gegen das rothe Ende hin verschoben wird."

Apparat und Methode.

Spectralapparat. Zur Untersuchung der spectralen Absorption und der spectralen Sensibilität benutzte ich ein Spectroskop, das im wesentlichen nach dem Modell der Kirchhoff-Bunsen'schen Spectroskope gebaut war.[1])

Das Prisma war aus Flintglas, die brechende Oberfläche war 60 qmm; die Linsen des Collimators und des Beobachtungsfernrohres hatten 41 mm im Durchmesser und eine Brennweite von 32,5 cm. Die Rohre des Collimators und des Beobachtungsfernrohres konnten von 27 bis auf 39 cm ausgezogen werden. Das Collimator-, Beobachtungsfernrohr und Scalenrohr liessen sich ausser um die Axe des Apparates noch um eine horizontale Axe drehen und dadurch mehr oder weniger gegen die verticale Axe neigen. Durch möglichst solide Construction des Ganzen war die Gefahr der Verschiebung der einzelnen Theile des Apparates vermieden.

1) Dasselbe war in vorzüglicher Weise von dem Mechaniker des physikalischen Institutes in Erlangen, Hrn. Böhner, ausgeführt.

Cassette. Nahe dem Ocular war in dem Fernrohr ein Rahmen mit seitlichen Oeffnungen eingesetzt, in welchen eine Cassette von folgender Construction eingeschoben werden konnte.

Sie besteht (Fig. 1 Taf. III, perspectivische Ansicht Fig. 2, Querschnitt) aus einem Messingrahmen *A*, *A*, *A*. *B* ist ein rechtwinkliger Ausschnitt in der Cassette, 27 auf 39 mm. *C* ist eine schmale Leiste, auf der die lichtempfindliche Platte ruht. *D* ist ein Schieber, der längs der Rückenwand der Cassette in einer Rinne sich bequem hin und her verschiebt. *E* ist ein anderer Schieber an der Vorderseite der Cassette, der sich ebenso in einer passenden Rinne leicht bewegen lässt. Sind die beiden Schieber eingesetzt, so ist die Cassette lichtdicht verschlossen. Um die Platte möglichst fest in ihrer Lage zu halten, wurde zwischen dem hinteren Theile der Platte und dem Schieber *D* eine aus einer dünnen Uhrfeder hergestellte Feder (Fig. 4), die passend gebogen war, eingesetzt. Um die Cassette immer genau an dieselbe Stelle im Apparate zu bringen, wurde sie mit einem kleinen Loch *F* versehen. Diesem entsprechend befand sich ein ähnliches kleines Loch in dem obenerwähnten Rahmen am Spectralapparat; durch beide Löcher wird ein kleiner Stift gesteckt.

Sollte die Absorption bestimmt werden, so wurde eine in besonderer Weise sensibilisirte Platte in die Cassette eingesetzt. Vor den Schlitz wurde die Platte gestellt, deren Absorption zu bestimmen war, und zwar entweder ein mit Farbstoff getränktes Gelatineblättchen oder die mit dem Farbstoff sensibilisirte Bromsilberplatte. Diese Platte, welche gewöhnlich ungefähr 27 mm breit war und verschiedene Längen hatte, wurde in einen Rahmen (Fig. 3) von folgender Construction gestellt: *A* ist die untere Seite eines dicken Holzklotzes; *B*, *B* und *B* stellen den oberen Theil und die Seiten eines Schlitzes vor, durch welchen die absorbirende Platte geschoben wird. *C*, *C* ist ein Schlitz, welcher ca. 1,5 mm breit, nämlich etwas breiter ist, als die Dicke der Platte, an welcher der Versuch gemacht werden sollte. *D* ist eine ca. 3 mm breite und ca. 20 mm hohe Oeffnung. Durch diese Oeffnung fällt das Licht durch die absorbirende Platte hindurch auf den Spalt. An meinem Apparat ist *CD* ungefähr 30 cm. Während eines Versuches

wurde die Platte in kurzen Intervallen mit der Hand vorgeschoben, sodass beständig neue Theile der Platte vor den Spalt traten. War die Platte sehr lichtempfindlich, so wurde sie rascher bewegt.

Zur Bestimmung des Sensibilitätsmaximum wurden die Platten genau entsprechend den Dimensionen der Cassette ausgeschnitten.

Die Scalentheile der Millimeterscala wurden stets auf der Platte mitphotographirt, wenn diese entweder zur Aufnahme des Absorptions- oder des Sensibilitätsspectrums gedient hatte. Gewöhnlich wurden beide Aufnahmen zu gleicher Zeit gemacht. Um den oberen Theil der Platte für das Bild der Scala frei zu lassen, wurde die untere Hälfte des Spaltes bedeckt.

Vorversuche ergaben die günstigste Expositionszeit.

Die Lichtquelle. — Um stets unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, habe ich bei den folgenden Versuchen mit einer oder zwei besonders erwähnten Ausnahmen nur eine Art von Lichtquelle verwendet, nämlich einen Gasbrenner nach Welsbach. (Der wesentliche Bestandtheil dieses Brenners besteht aus einem Mantel, der dadurch hergestellt wird, dass man einen passend geformten gazeartigen Stoff mit einer Mischung der seltenen Erden (Lanthan, Cer etc.) tränkt. Vor dem Gebrauch wird die organische Materie verbrannt, wobei ein zerbrechliches erdiges Gerüst zurückbleibt. Wird der Mantel durch einen Bunsenbrenner weissglühend gemacht, wie es bei der Welsbach'schen Vorrichtung der Fall ist, so glüht er mit einem Licht, das reich an blauen und violetten Strahlen ist. Ich verwendete Mäntel, die ein ausgezeichnetes weisses Licht gaben. In einigen Fällen dauerte die Exposition nur Secunden; in anderen aber 5, 10 und sogar 20 Stunden, je nach der verwendeten Platte.

Die Millimeterscala war immer durch einen Fischschwanzbrenner beleuchtet.

Bestimmung der Wellenlängen mit Bezug auf die Millimeterscala. — Um die Wellenlängen zu bestimmen, die den verschiedenen Theilen der Scala entsprechen, welche an derselben Stelle blieb, wovon ich mich besonders über-

ıgte, photographirte ich das Sonnenspectrum und die Scala f derselben Platte.

Nachdem die Scalentheile bestimmt waren, die den verschienen Fraunhofer'schen Linien entsprechen, habe ich eine ırve gezeichnet, bei der als Abscissen die Scalentheile, als rdinaten die Wellenlängen dienten. Aus derselben entıhm ich dann die einem beliebigen Scalentheil entsprechende 'ellenlänge. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenellung der Scalentheile und der entsprechenden Wellenlängen:

32 *A* — 7604	50 *D* — 5892	70 — 4915	90 — 4350
35 — 7200	55 — 5580	72 *F* — 4860	92,5 *G* — 4307
38 *B* — 6867	60 — 5315	75 — 4770	95 — 4250
40 — 6625	61,5 *E* — 5269	80 — 4620	100 — 4155
41 *C* — 6582	65 — 5100	85 — 4475	111 *H* — 3968
45 — 6650			

Herstellung der Emulsionen. Die Emulsionen werın in folgender Weise hergestellt.

Sollte dieselbe Platte sowohl auf die Absorption als auch ıf ihre eigene spectrale Empfindlichkeit untersucht werden, so usste die Emulsion möglichst durchscheinend sein, damit sie cht zuviel Licht absorbirt; mit anderen Worten, die Emulon musste „feinkörnig" sein, dann sind aber die Platten sehr ıempfindlich. Eder[1]) bemerkt gelegentlich über die Schwiegkeiten bei derartigen Versuchen: „Farbstofflösungen geben ınz andere Absorptionsspectra, als trockene Farbstoffe. Am esten hätten wohl gefärbte Bromsilberblättchen entsprochen; a jedoch diese schwer herzustellen sind, begnügte ich mich mit efärbten Gelatinefolien."

Der Farbenzusatz musste in genügender Menge erfolgen, m eine sichtbare Absorption hervorzurufen. Dieses hatte äufig zur Folge, dass die allgemeine Sensibilität und zwar edeutend erniedrigt wurde; besonders bei einigen Anilinfaren, bei denen ein Ammoniakzusatz nicht angewendet werden onnte, um die allgemeine Sensibilität zu erhöhen.

In vielen Fällen erfordert es ziemlich viel Uebung, um ı jeder Hinsicht gute Resultate zu bekommen. Die Farboffmenge, welche im Verhältniss zu dem vorhandenen Silberromid zugesetzt wurde, variirte bedeutend: von 0,5 bis 25 Ge-

1) Eder, Photographie mit Bromsilbergelatine p. 178.

wichtsprocenten. In den meisten Fällen waren die Platten, welche für die Absorption gebraucht wurden, dünner mit der Emulsion überzogen, als jene, die auf ihre eigene spectrale Sensibilität untersucht wurden.

Um die Absorptionsspectra zu photographiren, musste eine Platte hergestellt werden, die ohne Unterbrechung vom Ultravioletten bis zum äussersten sichtbaren Roth, ohne Maxima und Minima der Sensibilität zu zeigen, empfindlich war. Ich versuchte dies durch Zusatz verschiedener Stoffe — so von Chlorophyll, von verschiedenen gelben Farbstoffen und organischen Körpern, die verschiedene Farbstoffe enthielten, zu den Emulsionen zu erreichen, aber ohne Resultat. Dagegen ergaben sich die gewünschten Resultate bei Zusatz von Jaborandi-Tinctur. Die Tinctur enthält ausser dem Alkaloid eine beträchtliche Menge eines grünlich-gelben Farbstoffes. Sie kann zu der Bromsilbergelatine-Emulsion entweder vor oder nach Herstellung der Emulsion gesetzt werden. Die Gegenwart von Ammoniak ist nothwendig, sowie der kleinste mögliche Ueberschuss von Silbernitrat. Leider gelang es mir nicht immer, mit diesem Präparat gute Resultate zu erzielen. Von 9 oder 10 Emulsionen waren nur ungefähr 3 brauchbar. Eine solche Unsicherheit ist indessen bekanntlich bei vielen Emulsionen zu finden. Wird die Tinctur der Emulsion zugesetzt, gerade bevor man mit ihr die Platten überzieht, so muss man ausser Ammoniak noch etwas Silbernitrat hinzusetzen. Die so sensibilisirte Bromsilberplatte zeigt von *F* gegen das brechbarere Ende des Spectrums hin eine Empfindlichkeitscurve, wie gewöhnliches Bromsilber; von *F* bis *B* nimmt die Sensibilität ungefähr bis auf $^1/_3$, aber ganz gleichförmig ab. Sie zeigt kein irgend erhebliches Maximum oder Minimum. Bei einigen Emulsionen zeigte sich ein ganz schwaches Maximum bei *C*, das aber bei anderen nicht zu beobachten war. Diese Platten wirken leider sehr langsam, ungefähr 100mal langsamer, als die gewöhnlichen Platten des Handels.

Entwickelung der Negative. — Bei allen folgenden Versuchen wurde ein Hydrochinon-Entwickler benutzt. Er bestand aus:

A		*B*	
Hydrochinon	18 g	Natronhydrat	11,5 g
KBr	3,5 „	Wasser	1000 ccm
Natriumsulfit	100 „		
Wasser	1000 ccm		

Gewöhnlich wurden von beiden Flüssigkeiten gleiche Volumina angewandt. Manchmal wurde — je nach den Umständen — etwas mehr von *A* mit Erfolg angewandt.

Zeichnungen. Nach den Aufnahmen werden dann die auf der Tafel III enthaltenen Zeichnungen entworfen. Dabei entspricht die Curve E_1, $E_2 \ldots . E_n$ stets der Empfindlichkeit, a der Absorption der mit dem Farbstoff allein getränkten Gelatineschicht, a_1, $a_2 \ldots . a_n$ der Absorption der mit Farbstoff und Bromsilber versetzten Gelatineschicht. a_1 und E_1, a_2 und E_2 . . . beziehen sich jeweilig auf dieselbe Emulsion. Die kleineren Zahlen bezeichnen die laufende Nummer der der Zeichnung zu Grunde gelegten Platte. Bei der Reproduction der nach den Negativen hergestellten Positivs auf Tafel IV ist zu beachten, dass eine helle Stelle im Empfindlichkeitsspectrum einem Maximum der Empfindlichkeit entspricht.

Beobachtungen.

Bromsilber-Emulsion. Die Bestimmung der spectralen Absorption war infolge mehrerer Ursachen mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Diese waren wesentlich dreierlei Art. 1) Das Maximum der Empfindlichkeit von AgBr erstreckt sich über einen ziemlich grossen Spectralbezirk und ist nicht sehr ausgeprägt. 2) Die Absorption ist in dem ganzen Bereich, in dem die Platte lichtempfindlich ist, sehr bedeutend. 3) Mangelt eine passend sensibilisirbare Platte, um auf ihr die spectrale Absorption der Bromsilberemulsion zu photographiren.

Nr. 1) und 2) lassen sich nicht umgehen. Um einigermaassen von Nr. 3) herrührende Irrthümer zu eliminiren, habe ich eine Reihe der Absorptionsspectra von AgBr aufgenommen (die Zeichnungen sind rechts oben auf Tafel III) und zwar auf Platten von verschiedener spectraler Empfindlichkeit, so z. B. α) auf der AgBr-Platte selbst, β) auf einer AgBr, AgCl-Platte, γ) auf einer AgJ, AgBr, AgCl-Platte unter folgenden äusseren Bedingungen:

1) Die optischen Theile des Spectroskopes aus Glas erhalten das Licht von einem weissglühenden Welsbach'schen Gasbrenner. Zeichnung Nr. 1. *A* Absorption, *E* Sensibilität.

2) Die optischen Theile des Spectroskops sind aus Glas, als Lichtquelle diente das durch einen Heliostaten reflectirte Sonnenlicht. Hier erhielt ich ähnliche Sensibilitäts- und Absorptionscurven wie in Nr. 1.

Bei 1) und 2) erscheinen die Sensibilitätsmaxima gegen das Roth gegen die Absorptionsmaxima verschoben.

3) Die optischen Theile des Spectroskops waren aus Quarz und erhielten das Licht von einer weissglühenden Zirkonplatte.

Bevor das Licht zur Bestimmung der Empfindlichkeit auf den Spalt fällt, geht es durch ein doppeltes Blättchen von Celluloid und Gelatine. Zur Bestimmung der Absorption stellte ich, um Glas gänzlich zu vermeiden, mir ein Blättchen von Gelatinesilberbromid in folgender Weise dar: Eine Glasplatte wurde zuerst mit einer passenden Auflösung von Pyroxylin übergossen, dann getrocknet und hernach mit Bromsilber-Emulsion überzogen. Dann wurde sie wieder getrocknet (in der Dunkelkammer) und alsdann das ganze Häutchen vom Glase abgenommen. Bei der Untersuchung einer Reihe von Negativen auf verschiedenen Platten und bei verschiedenen Expositionsdauern erhielt ich Resultate, die denen unter den Bedingungen 1 und 2 gewonnenen ähnlich sind. Obschon es schwierig ist, genau anzugeben, wo das Absorptionsmaximum wirklich liegt, so glaube ich doch mit Sicherheit schliessen zu können, dass die Absorption im Ganzen und auch die Absorptionscurven etwas gegen den brechbarerern Theil des Spectrums gegen das Empfindlichkeitsmaximum verschoben ist.

Anilinfarben: Sie zeigen sehr geringes Bestreben, sich mit Silbersalzen zu verbinden und verringern die Empfindlichkeit beträchtlich. In vielen Fällen war es infolge ihrer geringen Löslichkeit in Wasser oder in Wasser und Alkohol unmöglich, sie in genügender Menge zu verwenden, um Resultate zu erhalten.

Alkaliblau.[1]) 6 B.) Dieser Farbstoff löste sich leicht in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und Alkohol und gab

1) Ich erhielt diesen Farbstoff von Dr. T. Schuchardt.

einen theilweisen Niederschlag mit Silbernitrat. Ein mit einer kleinen Menge dieses Farbstoffes gefärbtes Gelatinehäutchen gibt ein Absorptionsmaximum bei *D*; bei grösseren Farbstoffzusatz beginnt die Absorption bei *E* und wächst fortwährend nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums hin. Setzt man den Farbstoff zu einer feinkörnigen Bromsilberemulsion, so wird dadurch die allgemeine Sensibilität vermindert. Ich fand, dass das beste Verhältniss des Farbstoffes zum Silberbromid ungefähr 2 % war; um die allgemeine Sensibilität zu fördern, setzte ich 0,05 g $AgNO_3$ zu je 2 g des vorhandenen AgBr. Dieser Farbstoff sensibilisirt von *A* bis *C* mit einem Maximum bei *B*. Von *C* bis *D* nimmt die Sensibilität wieder ab, worauf sie wieder anwächst und ihr Maximum im Blau und jenseits desselben erreicht.

Die Absorption dieser Emulsion beginnt zwischen *B* und *C*, erreicht ein Maximum bei *D*, behält dieses bis *F*, wo sie plötzlich bis *G* zu einem breiten Minimum abnimmt, nach welchem sie wieder zunimmt.

Anilinblau ist löslich in Alkohol oder in einem Gemisch von Alkohol und Wasser und giebt keinen Niederschlag mit Silbernitrat. Die Absorption eines mit diesem Stoff gefärbten Gelatinehäutchens ist am intensivsten zwischen *C* und *E* und erreicht ungefähr bei *D* ein Maximum. Die besten Resultate mit mit diesem Farbstoff sensibilisirten Platten wurden dadurch erhalten, dass man auf je 2 g des verwendeten AgBr, 0,03 g Anilinblau verwandte und 0,05 g $AgNO_3$, um die Emulsion empfindlicher zu machen. Die Sensibilität beginnt bei *C* und erreicht ein Maximum bei *D*, nach welchem sie allmählich bis *F* abnimmt, wo die Sensibilität von neuem anwächst und bald ihr höchstes Maximum erreicht. Es ist bemerkenswerth, dass bei diesem Farbstoff das Sensibilitätsmaximum nahe mit seinem Absorptionsmaximum bei der gefärbten Gelatine zusammenfällt. Diese Erscheinung ist eine Ausnahme gegenüber der sonst festgestellten Thatsache, dass die sensibilisirende Wirkung eines Farbstoffes beträchtlich gegenüber dem Absorptionsmaximum nach dem rothen Ende verschoben ist.

Es ist mir kein anderer Farbstoff unter die Hände gekommen, der eine so geringe Verschiebung des Sensibilisirungsmaximums gegen sein eigenes Absorptionsmaximum in Gelatine

gezeigt hätte. Sie scheinen fast identisch zu sein. Weitere Versuche sollen hierüber noch angestellt werden. Die Absorption der gefärbten Emulsion beginnt ungefähr bei *B*, steigt sehr langsam an und erreicht ungefähr bei *F* ein Maximum, nimmt dann wieder ab bis *G*, von wo an sie wieder wächst, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist.

Safranin. $C_{21}H_{22}N_4HCl$. Dieser Farbstoff ist leicht in Wasser löslich, ohne eine Fluorescenz zu zeigen; er löst sich auch in Alkohol mit gelber Fluorescenz, ist aber unlöslich in Aether. Er färbt sehr stark, und drückt die allgemeine Empfindlichkeit beträchtlich herunter, selbst wenn er in kleinen Quantitäten angewendet wird. $AgNO_3$ gibt einen theilweisen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Ein mit Safranin gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt ein Absorptionsspectrum mit zwei Bändern; die Absorption beginnt bei $D\frac{1}{3}E$, erreicht ein Maximum gerade vor *E*, von da fällt sie rasch zu einem kleinen Minimum bei $E\frac{1}{3}F$ ab; von hier aus steigt sie zu einem zweiten Maximum etwas vor *F*, worauf sie rasch auf Null bei $F\frac{1}{2}G$ herabsinkt. Zur Erhöhung der Sensibilität war es am besten zu je 2 g AgBr, die in einer Emulsion enthalten waren, 0,025 g des Farbstoffes zuzusetzen und ausserdem 0,050 g $AgNO_3$ und 0,05 cc Ammoniak vom spec. Gew. 0,937. Diese Emulsion gab bei *D* ein etwas nach dem brechbaren Ende gelegenes Sensibilitätsmaximum, sie zeigte indessen eine Sensibilisirung durch das Grün, worauf die gewöhnliche AgBr Empfindlichkeit beginnt. Eder sagt: „Safranin ist ein guter Sensibilisator für grün, seine Wirkung erstreckt sich bei genügend langer Belichtung bis etwas über *D*. Die Wirkung im Grün stieg bei meinen Versuchen zu keinem starken Maximum an, sondern verläuft bis *E*, wonach die Curve der Wirkung gegen Blau rasch aufsteigt". „Photographie mit Bromsilbergelatine," p. 166.

Aus Eder's Versuchen ergibt sich sicherlich eine Curve, die von der nach den meinigen gezeichnten verschieden ist; warum weiss ich nicht.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft sensibilisirter Safraninplatten, welche sich bei allen meinen Resultaten zeigte, die auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt und entwickelt wurden, ist die, dass an der Stelle, wo die spectrale Sensibilität endet, an der weniger brechbaren Seite zwischen

C und *D* gegen das Ende des entwickelten Spectrums jenseits *A*, sich deutlich nicht bloss ein gänzlicher Mangel an Sensibilität zeigt, sondern auch eine bedeutende bleichende Wirkung. Platten, die dem Spectrum ausgesetzt waren, widerstanden absolut in dieser Gegend dem Entwickler, sie blieben hell und klar. Für diese Erscheinung finde ich zunächst keine Erklärung.

Obgleich der Farbstoff für ein Band allein sensibilisirt, zeigt die gefärbte Emulsion, sowohl photographisch wie mit blossem Auge, zwei Absorptionsbanden, die dem des Farbstoffs sehr ähnlich sind.

Anilinroth. Zu Versuchen mit diesem Farbstoff verwendete ich Rosanilinchlorhydrat.[1]) Ich fand diesen Farbstoff sehr leicht löslich in Wasser, das etwas Alkohol enthielt. Zusatz von $AgNO_3$ verursacht leichtes Opalisiren und lässt die Farbe beträchtlich tiefer erscheinen. In einem mit Anilinroth gefärbten Gelatinehäutchen beginnt die Absorption bei *D*, steigt rasch zu einem Maximum an bei $D\frac{1}{3}E$; von da nimmt sie zuerst langsamer bis ungefähr gegen *F* ab. Als günstigstes Verhältniss des Farbstoffzusatzes zu dem vorhandenen AgBr fand ich 1 Proc. Ich setzte auch etwas Ammoniak zu, doch, wie ich glaube, so wenig, dass die spectrale Sensibilisirungswirkung nicht beeinträchtigt wurde. Diese Emulsion gab ein Empfindlichkeitsband, das bei *B* begann, vor *C* ein Maximum erreichte und bei $D\frac{1}{3}E$ verschwand. Bei $D\frac{1}{2}E$ zeigt sich erneut geringe Sensibilität, bis in die Gegend der blauen und violetten Sensibilität. Die Absorption dieser Emulsion beginnt ungefähr bei *D*, und erreicht rasch ein Maximum bei $D\frac{1}{3}E$; von da fällt sie schwach bis $D\frac{1}{2}E$, von wo sie bis $F\frac{1}{3}G$ sich gleich bleibt; daselbst nimmt sie wieder etwas ab. Das Sensibilitätsmaximum der mit Anilinroth gefärbten Platte ist stark nach dem Roth gegen das Absorptionsmaximum verschoben.

Chrysanilin $C_{20}H_{17}N_5HNO_3$ löst sich recht gut in einem Gemisch von Alkohol und Wasser. Das mit ihm gefärbte Gelatinehäutchen zeigt eine Absorption, die bei $E\frac{1}{4}F$ beginnt und ein Maximum auf der brechbareren Seite von *F* erreicht,

---

1) Bezogen von Dr. Bender und Hobein in München.

von wo an es eine allgemeine Absorption bis gegen das Ende des Spectrums zeigt. Um die mit dem Farbstoff versetzte Emulsion möglichst empfindlich zu machen, benutzt man auf je 2 g AgBr ca. 0,07 g Chrysanilin; dazu wurde eine kleine Menge Ammoniak gesetzt. Diese Emulsion gab zwei Sensibilitätsbänder, ein schwaches bei C ½ *D*, ein starkes bei *F*, zwischen beiden liegt ein Minimum bei *D*. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei *D* und erreicht bei *F* ½ *G* ein Maximum, nach welchem sie allmählich schwächer wird bis *G*, von wo an sie wieder etwas zunimmt.

Aldehydgrün. Mit diesem Farbstoff erzielte ich nicht besonders gute Resultate. Er ist fast unlöslich in Wasser und nicht sehr löslich in Alkohol. Ich verwendete ungefähr 0,005 g desselben auf je 2 g AgBr unter Zusatz von etwas Ammoniak. Die Absorption eines mit diesem Stoff gefärbten Gelatinehäutchens beginnt bei *B*, erreicht ein Maximum bei *C* ½ *D*, von wo aus sie wieder abnimmt bis *E* ½ *F* mit einem sehr schwachen Maximum bei *D*. Die gefärbte Emulsion zeigt ein einfaches Sensibilitätsband, das bei *C* ½ *D* beginnt und bei *C* ¾ *D* ein Maximum erreicht; von da nimmt die Sensibilität rasch ab und zeigt bei *E* bis *F* gleiche Sensibilität, wo dann die gewöhnliche Sensibilität von AgBr für das Blau und Violett beginnt. Die Absorption dieser Emulsion bestimmte ich mit blossem Auge — es war dies der einzige Fall, in welchem dies allein geschah, sonst habe ich stets dieselbe photographisch verfolgt. Im Roth zeigt sich allgemeine Absorption und ein Maximum bei *D*, ferner eine allgemeine Absorption bis über *F* ½ *G* hinaus, wo sie beträchtlich zu steigen begann.

Malachitgrün[1]), leicht löslich in Wasser. In Gelatine zeigt dieser Farbstoff ungefähr an derselben Stelle ein Absorptionsmaximum, wie Aldehydgrün. Das Band beginnt bei *C* und steigt rasch zu einem Maximum an, von wo es bis *D* abnimmt. Die Absorption im Blauen und darüber hinaus verhält sich ähnlich. Um Emulsionen zu erhalten, die nach Zusatz des Farbstoffes noch empfindlich sind, setzte ich denselben sowohl vor wie nach Herstellung der Emulsion hinzu und zwar mit gleichem Erfolge. Als bestes Verhältniss fand ich ungefähr 0,03 g des Farbstoffes

1) Bezogen von Dr. Kahlbaum.

auf je 2 g AgBr. In einem einzigen Falle setzte ich noch etwas Ammoniak zu, um die Sensibilität zu erhöhen (ein grösserer Zusatz bleicht die Farbe); in anderen Fällen verwendete ich Ammoniak und $AgNO_3$ zu demselben Zwecke mit gleichem Erfolge. Die Emulsionen gaben eine Sensibilitätscurve, die nahe mit der von Eder gezeichneten übereinstimmt, nämlich ein Maximum bei *C*, dann eine Lücke bis *E*, von wo die Sensibilität allmählich zunimmt und ein Maximum bei *G* erreicht. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei $B\frac{1}{2}C$, wächst zu einem Maximum bei $C\frac{1}{3}D$ und nimmt allmählich gegen *D* hin ab; von hier aus bleibt sie schwach, steigt schwach an bis *F*, von wo aus sie zu einem zweiten Minimum bei *G* herabsinkt und hernach wie gewöhnlich steigt.

Jodgrün. Dieser Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und gibt keinen Niederschlag mit $AgNO_3$. In Gelatine zeigte der Farbstoff zwei Absorptionsbänder — die Absorption beginnt bei $B\frac{1}{2}C$, erreicht bei *C* ein Maximum, sinkt von hier aus zu einem Minimum bei $C\frac{2}{3}D$ herab, steigt hierauf wieder zu einem zweiten Maximum bei *D* an und nimmt bei *E* aber wieder ab. Dieser Farbstoff zeigt in Gelatine eine merkwürdige, zunächst nicht zu erklärende Erscheinung. Es kann nämlich auf derselben Platte, die mit dem gefärbten Häutchen überzogen ist, jedes von den zwei Bändern die grössere Absorption zeigen. Bevor ich diese Thatsache mit Sicherheit feststellte, glaubte ich, bei einer Reihe von Messungen Fehler begangen zu haben, denn beim Vergleichen meines Negatives mit dem gefärbten und direct spectroskopisch untersuchten Häutchen konnte ich in dem letzteren überhaupt nur ein deutliches Band finden, während das negative Bild zwei zeigte. Als ich einen anderen Teil desselben Häutchens untersuchte, sah ich das fehlende Band und fand, dass es das erstere sogar an Intensität übertraf. Die Erscheinung könnte auf einer verschiedenen Beschaffenheit des Jodgrüns an verschiedenen Stellen der Platte beruhen.

Mit Jodgrün war es ausnehmend schwierig, einigermaassen gute Resultate zu erhalten. Der Farbstoff ist ein äusserst empfindlicher Körper hinsichtlich seiner Behandlungsweise, er setzt die Empfindlichkeit sehr herab; manchmal erhielt ich Sensibilitätsbänder, manchmal auch nicht. Ein gutes Resul-

tat erhielt ich, wenn ich zu je 2 g des vorhandenen AgBr vor Herstellung der Emulsion 0,03 g des Farbstoffes hinzufügte. Bei anderen Versuchen setzte ich 15 Proc. des Farbstoffes dem vorhandenen AgBr zu, indessen ohne Erfolg. Bessere Resultate erhielt ich dann, wenn ich den Farbstoff in dem Moment zusetzte, ehe die Platten mit $AgNO_3$ mit oder ohne Ammoniak übergossen wurden. Das Maximum der Sensibilisirungswirkung scheint so ziemlich in allen Fällen das nämliche zu sein. Die allgemeine Sensibilität variirt aber innerhalb äusserst weiter Grenzen. Bei einer Emulsion wäre es nothwendig gewesen, dieselbe ungefähr eine Woche zu exponiren, um ein Resultat zu erzielen, bei anderen waren eine oder zwei Stunden völlig genügend. Obgleich der Farbstoff in Gelatine oft zwei Absorptionsmaxima zeigt, zeigt die gefärbte Emulsion in allen Fällen, die ich untersucht habe, nur eines. Die Empfindlichkeit beginnt bei $C\frac{1}{3}D$, erreicht ein Maximum bei $C\frac{1}{2}D$, nimmt bis D wieder ab und behält denselben Werth bis $F\frac{1}{3}G$, wo sie wieder grösser wird und ein zweites Maximum bei $F\frac{2}{3}G$ erreicht. Die Bestimmung der Absorption ergab keine befriedigende Resultate. Aenderungen in der Intensität der zwei Absorptionsbänder kamen ebenso vor, wie bei dem gefärbten Gelatinehäutchen ohne Bromsilber. Jedoch dürfte die Absorption für durch Jodgrün sensibilisirte Emulsionen im allgemeinen so verlaufen, wie sie die Figur darstellt. Die Absorptionsbänder variiren zwar in ihrer Intensität je nach der Menge des vorhandenen Farbstoffes, aber die Lage derselben bleibt in allen Fällen die gleiche. Die Absorptionsbänder der Emulsion liegen an derselben Stelle, wie die Absorptionsbänder des gefärbten Gelatineblättchens. Bei dem ersteren findet aber eine bedeutende allgemeine Absorption von E bis F statt, welche bis zu einem Minimum bei $F\frac{2}{3}G$ abnimmt, bevor sie sich zum grössten Absorptionsmaximum bei h erhebt.

Coupierblau[1]) (Sulfosäure des nach dem Nitrobenzolverfahren gewonnenen Violanilins) sensibilisirt für alle weniger brechbaren Strahlen von E bis ins Rothe hinein. Dieser Farbstoff löst sich sehr leicht in Wasser. Ein mit ihm gefärbtes

1) Bezogen von Dr. Schuchardt.

Gelatineblättchen zeigte, dass die Absorption ungefähr bei *a* beginnt, bei *C* fängt sie an sehr rasch zu wachsen und zeigt bei *D* ein Maximum, nimmt bis $D\frac{1}{2}E$ ab, um allmählich bei *G* zu verschwinden. Zur Herstellung der gefärbten Bromsilbergelatineplatten fand ich, dass ungefähr 0,010 g des Farbstoffes auf je 2 g des vorhandenen AgBr das günstigste Resultat lieferten; grösserer Zusatz verzögerte die Wirkung der Platte beträchtlich und färbte sie auch zu dunkel.

Eder gibt an, dass dieser Farbstoff nur zwei Sensibilitätsbänder zeigt. Bei genauerer Untersuchung fand ich, dass ausser dem gewöhnlichen Maximum im Blauen fünf andere Bänder in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums liegen. Das erste beginnt auf der weniger brechbaren Seite von *A*, erreicht sein Maximum zwischen *A* und *a*; das zweite Maximum erscheint bei *C*, das dritte bei $C\frac{1}{2}D$, das vierte bei $D\frac{1}{2}E$ und das fünfte gerade vor *E*; je zwei Maxima werden durch ein Minimum getrennt. Das dritte oder mittlere dieser Maxima ist das intensivste. Die Absorptionsmaxima der gefärbten AgBr-Emulsion in der Photographie erscheinen zu undeutlich, als dass sie mit Sicherheit gezeichnet werden könnten. Die Absorption beginnt bei *a*, von wo aus sie ziemlich regelmässig ungefähr bis *D* verläuft. Hier zeigt sie ein schwaches, nicht sehr deutliches Maximum, das wahrscheinlich dem Maximum des Empfindlichkeitsbandes bei $C\frac{1}{2}D$ entsprach; von *D* ist die Absorption wieder nahe constant, bis gerade vor *E*, woselbst sie wieder wächst und ungefähr bei *E* ein Maximum erreicht, das bis $F\frac{1}{2}G$ reicht, dann fällt sie wieder; bei *G* erreicht sie ein Minimum und nimmt unmittelbar hernach noch einmal zu.

Anilin Safrosin. Ich verdanke eine reine Probe dieses Farbstoffes der Güte des Hern. Prof. O. F. Fischer. Es ist leicht löslich in Wasser; $AgNO_3$ bewirkt einen schweren Niederschlag, der in Wasser, das kein $AgNO_3$ enthält, löslich ist. In einem mit diesem Farbstoff gefärbten Gelatinehäutchen ergibt sich das Absorptionsspectrum sehr nahe mit jenem von Eosin übereinstimmend. Die Absorption beginnt bei $D\frac{1}{2}E$ und erreicht ein Maximum bei $D\frac{3}{4}E$; von da sinkt sie zu einem Minimum ungefähr bei *E* herab und erhebt sich wieder zu einem zweiten kleineren Maximum, alsdann verschwindet sie

gegen *F* zu. Auf den Negativen ist auch ein schmales Absorptionsband bei *C* zu sehen, doch bin ich über seine Existenz nicht absolut sicher.

Anilin Safrosin verzögert die Lichtempfindlichkeit einer AgBr-Emulsion in hohem Grade, wie das Safranin. Um die beste Sensibilisirungswirkung mit dem Farbstoff zu erzielen, setzte ich ½ bis 2½ Proc. desselben zu dem angewandten AgBr. — Die erstere Menge gab bessere Resultate. Sensibilitätsbänder sind drei vorhanden, das erste zwischen *A* und *a*, das zweite zwischen *B* nnd *C*, das dritte Hauptband erstreckt sich von $C\frac{1}{2}D$ aus und erreicht ein Maximum gerade vor *D*, bei $D\frac{1}{2}E$ verschwindet es. Ueber *F* hinaus beginnt die gewöhnliche Sensibilität für das Blau und Violett.

Dieser Farbstoff zeigt ebenso wie das Safranin die merkwürdige Erscheinung, dass er während der Entwickelung gebleicht wird an der weniger brechbaren Seite des Spectrums.

Das Absorptionsspectrum dieser Emulsion scheint zunächst aus einem Band bei $C-C\frac{1}{4}D$ zu bestehen (über dessen Existenz ich indess nicht ganz sicher bin); ein zweites Absorptionsband beginnt bei $D\frac{3}{4}E$ und erreicht ein Maximum bei $D\frac{1}{4}E$. — Von *E* aus nimmt die Absorption ab und endet bei $F\frac{1}{2}G$. Bei *G* beginnt die der Absorption von AgBr entsprechende Absorption, die bald ein Maximum erreicht.

Fuchsin, $C_{20}H_{19}N_3HCl$, ist leicht löslich in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und Alcohol. $AgNO_3$ gibt keinen Niederschlag. Die Absorption in einem mit Fuchsin gefärbten Gelatinehäutchen ist jener von Anilinroth sehr ähnlich. Das Maximum liegt bei $D\frac{1}{4}E$, es fällt jedoch nicht so steil auf der brechbareren Seite ab. Zu einer Emulsion, die mit diesem Farbstoff sensibilisirt werden sollte, setzte ich 0,05—0,10 g des Farbstoffes zu je 2 g des vorhandenen AgBr; zu dieser Menge fügte ich auch 0,050 $AgNO_3$, aber kein Ammoniak. Die Emulsion gab ein ziemlich breites, aber intensives Sensibilitätsband bei $C\frac{1}{3}D$, welches vor *D* beinahe verschwand und schwach bis zum Beginn der blauvioletten Sensibilität des gewöhnlichen AgBr blieb. Das Absorptionsmaximum erscheint gegen das Sensibilitätsmaximum bedeutend verschoben; es steigt steil zu einem Maximum bei $D\frac{1}{4}E$ an; bei $D\frac{3}{4}E$ verschwindet die Ab-

sorption fast gänzlich, bis nach *G* hin, woselbst sie wieder wächst, entsprechend der normalen Absorption des AgBr.

Die Anilinfarben, welche ich verwendete, zeigten durchaus wenig oder gar kein Bestreben, sich mit Silber zu verbinden; in mehreren Fällen drückten sie die Gesammtempfindlichkeit des AgBr herab und stets war es schwierig, wirklich gute Resultate für die Sensibilisirung nnd Absorption zu erzielen.

Magdalaroth (rothes Naphthol, Chlorhydrat des Rosanaphtylamin, $C_{30}H_{21}N_3HCl$) ist unlöslich in Wasser, aber löslich in einem Gemisch von Alcohol und Wasser. Ein mit diesem Stoff gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt bei $D\frac{2}{3}E$ ein starkes Absorptionsmaximum; vor *E* nimmt die Absorption beträchtlich ab und verschwindet ganz bei *F*. Magdalarot, das einer AgBr-Emulsion zugesetzt wird, sensibilisirt sehr stark für das Gelb, ohne zugleich die Gesammtempfindlichkeit so stark zu reduciren, wie das bei Anwendung der meisten Anilinfarben eintritt.

Auf je 2 g des vorhandenen AgBr in der Emulsion sind ungefähr 0,05 des Farbstoffes zuzusetzen, um eine gute Sensibilisirungs- und Absorptionswirkung zu erhalten. Ich setzte auch ein wenig Ammoniak zu, um die Sensibilität zu erhöhen. Die Sensibilisirungswirkung beginnt bei $C\frac{2}{3}D$, wächst zu einem breiten Maximum auf beiden Seiten von *D* an (aber hauptsächlich auf der brechbareren), wird dann bedeutend kleiner bei $D\frac{1}{2}E$ und verschwindet ungefähr bei *F* ganz; die Emulsion zeigt geringe Sensibilität im Blauviolett, sogar bei sehr langer Exposition. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei $D\frac{1}{2}E$, steigt steil zu einem Maximum an bei $D\frac{2}{3}E$ und nimmt dann ab zu einem Minimum kurz vor *E*; dann wächst sie wieder auf der brechbareren Seite von *E* und weit darüber hinaus, welche mit der dem AgBr entsprechenden Absorption übereinstimmt.

Cyanin, $C_{29}H_{35}N_2J$.[1]) Der Farbstoff löst sich leicht in einem Gemisch von Wasser und Alkohol. In Gelatine beginnt die Absorption bei $C\frac{1}{3}D$, erreicht rasch ein Maximum, welches bis über *D* hinausgeht, bei $D\frac{1}{4}E$ sinkt sie zu einem Minimum; von da an steigt die Absorption zu einem zweiten Maximum an bei $D\frac{1}{2}E$, das aber nicht so intensiv

1) Bezogen von Dr. S. Hobein und Bender.

ist, wie das erste, und darauf nimmt sie allmählich ab bis Null, ungefähr bei $E\frac{1}{2}F$. Hinsichtlich der Sensibilisirungswirkung erhielt ich mehrere nicht ganz übereinstimmende Resultate.

Eine erste Emulsion (N 20) erhielt ich durch Hinzufügung von Cyanin zu einer fertigen Brom-Jodsilber-Emulsion mit Ammoniak, und zwar im Verhältniss von 1 mg Cyanin zu einem Gramm des gemischten Silbersalzes. Die Verschiebung der Sensibilisirungswirkung gegenüber der Absorptionswirkung des Farbstoffes selbst ist in diesem Falle nicht gross. Die Sensibilität beginnt bei *C*, erreicht bei $C\frac{1}{4}D$ ein Maximum und bei *D* ein Minimum, steigt dann zu einem zweiten grösseren Maximum bei $D\frac{1}{4}E$ an und sinkt allmählich auf Null herab etwas jenseits *E*, worauf starke Sensibilität für das Blauviolett beginnt.

Dieses Resultat steht beim Vergleich meiner Resultate mit denen Eder's diesen am nächsten; aber wahrscheinlich habe ich schon mehr Farbstoff, als er bei seinen Versuchen zugesetzt. Ich photographirte die Absorption dieser mit Cyanin gefärbten Bromjodemulsion nicht, weil sie, da das Korn zu gross war, für Licht zu undurchsichtig war.

Unter vielen anderen Versuchen, die meistens wegen des auftretenden Schleiers beim Entwickeln misslangen, erhielt ich mit Gelatine-Bromchlor-Silber Resultate, die ganz unerwartet waren (siehe Nr. 81). Die Sensibilitätsbänder werden beträchtlich getrennt.

Das weniger brechbare Band bleibt an derselben Stelle, dann folgt ein breites Minimum, das sich bis $D\frac{1}{4}E$ ausdehnt, woselbst es steil zu einem Hauptmaximum bei $D\frac{3}{4}E$ ansteigt; dann nimmt die Absorption wieder rasch ab und verschwindet gänzlich etwas jenseits von *E*. Das brechbarere Maximum, welches bei Brom Jodsilber das kleinere war, und jetzt das Hauptmaximum geworden ist, zeigt gegenüber der Lage der Absorptionsstreifen und der Emulsion das normale Verhalten, d. h. es ist nach dem Roth verschoben. Gegenüber der Lage der Absorptionsstreifen des Farbstoffes in Gelatine allein, ist es aber nach dem Blau verschoben, es ist dies der einzige Fall, in dem ich eine solche Verschiebung constatiren konnte. Die Absorption dieser farbenempfindlichen Emulsion beginnt

bei $C\frac{1}{2}D$ und steigt rasch zu einem Maximum bei $C\frac{3}{4}D$ an, welches durch D hindurch constant bleibt; nimmt dann ab zu einem nicht sehr tiefen Minimum bei $D\frac{1}{4}E$ und erhebt sich dann zu einem zweiten Maximum bei $D\frac{3}{4}E$, hierauf fällt die Absorption und wird jenseits E unbestimmt.

Die meisten meiner Versuche wurden mit AgBr angestellt; bei dem einen (Zeichnung Nr. 144) wurden 0,04 g Cyanin zu je 2 g des vorhandenen AgBr gesetzt, ausserdem wurden noch 0,045 $AgNO_3$ und 0,25 Ammoniak (0,937) verwendet. Dieser Versuch gab ein Resultat, das von den anderen wieder ganz verschieden war.

Die Sensibilisirungswirkung erstreckt sich wahrscheinlich wegen der Anwendung einer grösseren Farbstoffmenge weiter nach beiden Seiten, aber besonders gegen das Rote hin. Das weniger brechbare Band beginnt bei B und erreicht etwas jenseits C ein breites Maximum; hierauf nimmt die Sensibilität zu einem breiten Minimum ungefähr bei $C\frac{3}{4}D$ ab und wächst wieder zu einem zweiten breiten Maximum ungefähr hei $D\frac{1}{2}E$ an, worauf sie rasch gegen E hin abnimmt. Die Absorption dieser Emulsion ist jener der Bromjodemulsion sehr ähnlich, obwohl hier ein bedeutender Unterschied in der gesammten Sensibilität vorhanden ist. Das dem weniger brechbaren Band entsprechende Absorptionsband ist gegen den brechbareren Theil des Spectrums hin beträchtlich verschoben; bei dem brechbareren Band ist die Verschiebung, wenn überhaupt eine solche vorhanden ist, ganz gering.

Es erfordert grosse Sorgfalt, um beim Sensibilisiren mit grossen Quantitäten von Cyanin das Auftreten von Schleiern zu verhüten. Viele interessante Punkte, so z. B. die Gründe für die Verschiebung der Lagen des Sensibilitätsmaximums und der Umkehrung des Maximums erfordern weitere Untersuchungen.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass bei Nr. 20, Cyanin und Ammoniak zu einer gewöhnlichen Bromjodemulsion vor dem Giessen gesetzt wurden. Nr. 81 war eine Brom-Chlorsilber-Emulsion, zu welcher Cyanin allein zugesetzt wurde; Nr. 144 war eine Bromsilberemulsion, zu welcher Cyanin mit $AgNO_3$ und Ammoniak gesetzt wurden.

Wir wenden uns nun zu den Farbstoffen aus der Eosinreihe.

Fluorescein, $C_{20}H_{12}O_5$, löst sich in einem Gemisch von Alkohol und Wasser und bildet nur schwer einen Niederschlag mit $AgNO_3$. In Gelatine zeigt die Farbe eine bedeutende Absorption durch das ganze sichtbare Spectrum hindurch. Sie scheint bei *a* zu beginnen und bleibt klein bis *D* ⅔ *E*. Bei *E* beginnt sie zu steigen und erreicht das grösste Maximum beiderseits von *F*, dann nimmt sie wieder gegen das brechbare Ende des Spectrums hin langsam ab, ohne Maxima und Minima zu zeigen. Um eine AgBr Emulsion mit Fluorescein zu sensibilisiren, verwendete ich Mengen von in Alkohol und Wasser aufgelöstem Fluorescein, die von 0,03 bis 0,200 g auf je 2 g des anwesenden AgBr variirten. Ammoniak wurde in allen Fällen zugesetzt. Die Sensibilisirungswirkung entspricht bei dem geringsten Farbstoffzusatz zunächst einem schwachen Band gerade vor *D*, verschwindet dann beinahe ganz, steigt hernach wieder rasch zum grössten Maximum der Sensibilisirungswirkung bei *D* ⅔ *E*; von *E* nimmt sie allmählich ab bis *F* und wird bei *F* ¾ *G* Null. Ueber *G* hinaus zeigt sich nur geringe Empfindlichkeit in dem brechbareren Teile des Spectrums. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei *D*, sie bleibt andauernd klein bis etwas nach *E*, wo sie ziemlich rasch zu steigen beginnt und ein Maximum bei *F* erreicht; dann sinkt sie wieder zu einem Minimum ungefähr bei *G* herab, woselbst sie wieder zu steigen beginnt.

Wird mehr Farbstoff einer Emulsion zugesetzt, so ändert sich natürlich das Aussehen des Absorptionsspectrums etwas. Bei Zusatz von 10 Proc. des Farbstoffs zu AgBr bleibt das schwache Band im Gelb so ziemlich dasselbe, aber das starke Band im Grün bei *D* ⅔ *E* wird auf beiden Seiten steiler und jenseits von *E* ⅓ *F* herrscht nur geringe Sensibilität in dem brechbareren Teile des Spectrums. Die Absorption dieser Emulsion ist im wesentlichen dieselbe in Bezug auf die Lage des grossen Absorptionsmaximums wie diejenige einer Emulsion, welche weniger Farbstoff enthält; hier erscheint indessen ein beträchtliches Anwachsen der Absorption gerade vor *F*, dann wird sie etwas geringer, wächst aber hernach wieder, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist. Die Verschiebung des Maximums der Sensibilisirungswirkung gegenüber ihrer eigenen Absorption ist bei diesem Farbstoff sehr bedeutend.

Meine Farbensensibilisirungscurven lassen sich nicht mit den von Eder angegebenen vergleichen, weil ich mehr Farbe als er bei seinen Versuchen verwendete.

Uranin, Fluoresceïnnatrium, $C_{20}H_{10}O_5Na_2$, ist in Wasser leicht löslich und gibt mit $AgNO_3$ einen orangefarbigen, leicht löslichen Niederschlag. Wird ein Gelatinehäutchen nicht zu stark damit gefärbt, so beginnt die Absorption ungefähr bei *E*, steigt dann auf einmal rasch zu einem Maximum bei $E\frac{1}{2}F$ an, beginnt dann zu fallen, wird bei $F\frac{1}{2}G$ fast Null und ist bis ans Ende des brechbareren Theiles des Spectrums schwach. Wird ein Häutchen intensiver gefärbt, so beginnt die Absorption bei $D\frac{1}{2}E$ und steigt rasch zu einem Maximum an, welches bis ans Ende des brechbareren Theiles des Spectrums andauert.

Zum Zwecke des Sensibilisirens benutzte ich Quantitäten von Uranin, die von 0,1 bis 0,3 g auf je 2 g des in der Emulsion enthaltenen AgBr variirten. Nr. 110 stellt die Sensibilitätscurve dar, bei welcher der erste Betrag verwendet wurde. Die Sensibilisirungswirkung gleicht der von Fluoresceïn. Die Sensibilität beginnt bei $C\frac{3}{4}D$ und erreicht ein sehr kleines Maximum gerade vor *D*; von da sinkt sie zu einem kleinen Minimum bei $D\frac{1}{4}E$ herab, worauf sie plötzlich zu einem breiten Maximum bei $D\frac{3}{4}E$ sich erhebt, das bis jenseits *E* reicht, von wo aus die Sensibilität rasch abnimmt bis *F*, wo sie fast ganz verschwindet; darüber hinaus zeigt sich eine nur schwache Sensibilität für das Blau und Violett. Die Absorption beginnt bei $C\frac{3}{4}D$ und wächst erst langsam an bis *D*, von da rascher zu einem Maximum auf beiden Seiten von *F*, dann nimmt sie wieder zu einem breiten Minimum ungefähr bis *G* ab, hierauf steigt sie wie gewöhnlich.

Bei grösserem Zusatz von Uranin, z. B. von 0,3 g zu je 2 g des vorhandenen AgBr wird die spectrale Sensibilität etwas verändert, bei kurzer Exposition steigt die Sensibilität plötzlich bei $D\frac{1}{4}E$ zu einem breiten intensiven Maximum an, nimmt aber dann wieder von *E* sehr rasch zu einem Minimum ab, dem ein zweites Maximum bei *F* folgt, welches rasch auf Null zwischen *F* und *G* herabsinkt. Darüber hinaus zeigt sich nur geringe Sensibilität. Bei einer längeren Exposition ist das Resultat ein ähnliches, die Sensibilität erstreckt sich jedoch

weiter nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums fast bis *C*. Das Absorptionsmaximum der stärker gefärbten Emulsion ist ausgesprochener und gleicht eher dem des Farbstoffes in Gelatine.

Eosin oder Tetrabromfluoresceïn $C_{20}H_8Br_4O_5K_2+6H_2O$. Wird ein Gelatinehäutchen schwach mit diesem Stoff gefärbt, so beginnt die Absorption ungefähr bei $D\frac{1}{2}E$ und erreicht hierauf ein Maximum bei $D\frac{2}{3}E-E$; von *E* fällt sie rasch beinahe auf Null; ist aber nicht zu viel Farbstoff benutzt, so zeigt sich gerade vor *F* ein zweites schwaches Maximum. Zum Sensibiliren setzte ich 5 Proc. Farbstoff zu dem verwendeten AgBr nebst Ammoniak. Bei dieser sensibilisirten Emulsion fand ich, dass die spectrale Sensibilität bei $C\frac{2}{3}D$ beginnt, rasch zu einem Maximum bei *D* anwächst, welches bis $D\frac{1}{2}E$ reicht; danu sinkt sie wieder rasch beinahe auf Null und erhebt sich wieder zu einem kleinen breiten Maximum bei $E\frac{1}{2}F$, das bis $E\frac{2}{3}F$ reicht, worauf die Sensibilität fast ganz wieder verschwindet. Im Blauen und Violetten und darüber hinaus ist die spectrale Sensibilität sehr schwach.

Das Absorptionsspectrum dieser Emulsion gleicht sehr stark dem des reinen Eosins ohne Bromsilber in Gelatine. Es besteht aus zwei Bändern; das erste und grösste beginnt bei $D\frac{1}{3}E$ und erreicht bei $D\frac{2}{3}E$ ein Maximum, das demjenigen des Eosins selbst sehr ähnlich ist. Weiter hinaus ist geringe Absorption im Violetten vorhanden, wie es in der Figur wiedergegeben ist.

Erythrosin[1]) (Tetrajodfluoresceïn $C_{20}H_6O_5J_4K_2$) ist wohl von allen Eosinfarbstoffen derjenige, der am eingehendsten auf seine farbensensibilisirende Kraft untersucht wurde (orthochromatische Photographie).

In Gelatine ist seine Absorption durch ein intensives Band charakterisirt, das an derselben Stelle wie jenes von Tetrabromfluoresceïn liegt; auf der brechbareren Seite scheint jedoch das kleinere Band zu fehlen. Von *E* fällt die Absorption rasch ab bis $E\frac{1}{3}F$, dann verschwindet sie bis etwas über *F* hinaus. Auf der weniger brechbaren Seite des grossen Absorptionsbandes ist die Absorption schwächer als bei Eosin.

[1]) Bezogen von Dr. S. Hobein und Bender.

Das Silbersalz des Tetrajodfluoresceïn ist unlöslich in Wasser, das $AgNO_3$ enthielt. Ich stellte diese Verbindung her, indem ich Silbernitrat zu einer Lösung von Eosin setzte, dann den Niederschlag auf ein Papierfilter brachte und ihn so lange auswusch, bis er frei von Silber war. Dann löste ich ihn in destillirtem Wasser und fügte ihn zu Gelatine, die sorgfältigst mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden war. Die Silbererythrosin-Gelatine zeigte eine spectrale Absorption, die mit jener des Farbstoffes selbst übereinstimmte.

Um farbenempfindliche Emulsionen zu gewinnen, verwendete ich verschiedene Mengen des Farbstoffes von 5—25 Proc. von dem Gehalt des vorhandenen AgBr.

Nr. 40 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion dar, die mit 5 Proc. Erythrosin des verwendeten AgBr sensibilisirt wurde. Die Sensibilität beginnt bei $C \frac{1}{3} D$ und steigt auf einmal zu einem Maximum an; bei D fällt sie wieder zu einem schwachen Minimum, dann erhebt sie sich wieder zu einem zweiten Maximum bei $D \frac{1}{3} E$, fällt hierauf wieder bei $D \frac{1}{2} E$ beinahe auf Null gerade vor E; hernach erhebt sie sich wieder zu einem geringeren Maximum bei $E \frac{1}{3} F$ und fällt wieder nach F ab. In dem brechbareren Teile des Spectrums zeigt diese Emulsion nur geringe Sensibilität. Die Absorption scheint auf beiden Seiten von D mit einem matten Band zu beginnen. Die Hauptabsorption beginnt bei $D \frac{1}{3} E$ und erreicht rasch ein Maximum; bei E sinkt sie rasch. Etwas jenseits F erhebt sie sich wieder zu einem zweiten schwachen, aber breiten Maximum, dann kommt die Stelle der geringsten Absorption vor G, worauf sie wieder wächst.

Nr. 103 stellt die Sensibilitätscurve dar, die einer Emulsion entspricht, die man erhält, wenn man 25 Proc. Erythrosin und Ammoniak zu dem verwendeten AgBr hinzusetzte. Das Hauptband speciell scheint etwas mehr gegen das weniger brechbare Ende verschoben — es beginnt ungefähr bei $C \frac{1}{3} D$, wächst rasch zu einem Maximum an und fällt wieder plötzlich gerade vor D zu einem Minimum, dann erhebt es sich schwach zu einem zweiten Maximum bei $D \frac{1}{3} E$ und sinkt auf Null herab bei $D \frac{1}{4} E$. Für die Strahlen jenseits des Blau-Violetten zeigt diese Emulsion keinerlei merkliche Sensibilität. Die Absorption scheint mit einem unsicheren matten Band auf beiden Seiten von D

zu beginnen. Die Hauptabsorption beginnt bei $D\,\frac{1}{2}\,E$ und steigt steil zu einem Maximum an; bei E fällt sie wieder plötzlich und hernach verläuft sie allmählich abnehmend bis kurz vor F.

Nr. 121 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion dar, bei welcher Erythrosin (5 Proc.) und 0,06 g $AgNO_3$ auf je 2 g des vorhandenen AgBr zugesetzt wurden und zwar ohne Ammoniak. Diese Curve ist jener von 40 sehr ähnlich; das Maximum, welches gerade vor F liegt, ist jedoch schwächer. In diesem Falle erscheint noch weniger Sensibilität im Blau und Violett vorhanden zu sein. Die Absorption dieser Emulsion hat auch Aehnlichkeit mit der Absorption von Nr. 40 (Nr. 58).

Nr. 123 war ein Theil derselben AgBr Emulsion, wie sie für Nr. 121 verwendet wurde. Hier wurde indessen kein freies $AgNO_3$ zugesetzt, sondern statt dessen 0,05 cc Ammoniak zu je 2 g des vorhandenen AgBr. Zwischen dieser Emulsion und Nr. 121 ist nur ein sehr kleiner Unterschied. Derselbe erscheint beim dritten schwachen Maximum an der Stelle von $E\,\frac{1}{3}\,F$, welches rasch auf Null bei $E\,\frac{2}{3}\,F$ herabsinkt; alsdann zeigt sich eine Lücke vor dem Beginn der Sensibilität im Blau und Violett, welche indessen gering ist. Die Absorption ist auch ein wenig von jener in Nr. 121 (Nr. 171) verschieden. Bei 157 beginnt die Absorption bei $D\,\frac{1}{4}\,E$, dann wächst sie zu dem gewöhnlichen Maximum an. Das zweite Maximum gerade vor F ist ausgeprägter und dies steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem dritten farbensensitiven Band bei $E\,\frac{1}{3}\,F$.

Ich finde auch, dass wenn zu einer ausgereiften Bromjodemulsion Erythrosin im Betrage von 5 Proc. des vorhandenen AgBr hinzugefügt wird, diese Emulsion in drei Theile geteilt wird und zum ersten Theil nichts beigefügt, zum zweiten Theil 0,25 cc Ammoniak zu je 2 g des vorhandenen AgBr, zum dritten Theil 0,25 cc Ammoniak und 0,08 g KBr zu je 2 g des vorhandenen AgBr, dass in Bezug auf ihre qualitative spectrale Sensibilität kaum ein Unterschied vorhanden ist, wohl aber in Bezug auf ihre allgemeine Sensibilität.

Setzt man die Sensibilität von Nr. 2 = 1, so ist die von Nr. 1 = $\frac{1}{3}$ und die von Nr. 3 = $\frac{1}{6}$.

Die Bilder von Spectren würden bei den entsprechenden Expositionsdauern ganz ähnlich sein.

Bengala-Roth (Tetrajoddichlorfluorescein-Kalium $C_{20}H_4Cl_2O_5K_2$) gleicht hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser dem Eosin und Fluorescein. Sein Silbersalz ist abweichend von dem Verhalteu des entsprechenden Salzes des Eosin und Erythrosin unlöslich in Wasser. In Gelatine beginnt die Absorption der Farbe bei $D\frac{1}{3}E$ und erhebt sich auf einmal zu einem breiten Maximum, fällt dann wieder plötzlich zu einem Minimum bis $D\frac{2}{3}E$ herab; bei E steigt sie wieder zu einem kleineren Maximum an gerade vor F, worauf sie rasch auf Null herabsinkt. Sein Silbersalz zeigt in Gelatine eine bedeutende Verschiebung der Absorption gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums. Diese beginnt bei $C\frac{2}{3}D$ und wird bei D bis $D\frac{1}{3}E$ ein Maximum, das zweite Maximum erscheint gerade vor E.

Zum Zweck des Sensibilisirens setzte ich 0,02—0,1 g des Farbstoffes zu je 2 g des verwendeten AgBr und fügte in beiden Fällen Ammoniak hinzu, sowie genügend viel freies Silbernitrat, um sich mit dem Farbstoff zu verbinden. Nr. 104 stellt eine Sensibilitätscurve für den grössten Zusatz des Farbstoffes dar. Das Hauptsensibilitätsband beginnt ungefähr bei $C\frac{1}{3}D$ und wächst rasch zu einem Maximum an, dem wieder ein Minimum von D bis $D\frac{1}{3}E$ folgt; dann erhebt sich die Sensibilität wieder zu einem zweiten kleinen Maximum bei $D\frac{2}{3}E$, von welchem aus sie auf Null in dem Blauvioletten herabsinkt. Die Absorption beginnt bei $C\frac{2}{3}D$ und erhebt sich schnell zu einem Maximum bei D, fällt dann zu einem Minimum bei $D\frac{2}{3}E$ herab und erhebt sich wieder zu einem Maximum bei E, worauf sie bei $E\frac{1}{3}F$ beinahe ganz verschwindet; darüber hinaus zeigt sich nur geringe Absorption. Das Absorptionsband dieser Emulsion ist sehr intensiv, seine Verschiebung ist gegenüber dem Sensibilitätsband nicht sehr gross; dagegen ist sie bedeutend, wenn wir sie mit der Absorption des gefärbten Gelatinehäutchens vergleichen.

Nr. 113 (kurze und lange Expositionen) zeigt die Sensibilisirungswirkung bei Zusatz von 1 Proc. des Farbstoffes zu dem vorhandenen AgBr. Es zeigen sich einige kleine Unterschiede zwischen der Farbensensibilität dieser Emulsion

und einer, die mehr Farbe enthält. Bei kürzerer Exposition beginnt die Sensibilität bei $C\frac{2}{3}D$, wächst zu einem schmalen Maximum an gerade vor D und fällt von D aus in zwei breiten Stufen auf Null bei $E\frac{1}{3}F$; darüber hinaus zeigt sich nur schwache Sensibilität im Violett. Bei längerer Exposition beginnt die Lichtwirkung bei $C\frac{1}{3}D$, erhebt sich rasch zu einem breiten Maximum bei D und fällt allmählich bis $D\frac{1}{2}E$, und von da wieder durch eine breite Stufe bei $E\frac{1}{3}F$ fast auf Null bei F. Hier bemerkt man, dass die Verschiebung des Farbensensibilitätsmaximums gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums nicht so gross ist, als wenn mehr Farbstoff vorhanden ist. Die Absorption dieser Emulsion ist jener der intensiver gefärbten Platte sehr ähnlich, nur sinkt die Absorption auf der brechbareren Seite von E allmählicher zu einem breiten Minimum bei G, nach welchem sie wieder wächst. Diese Abweichung scheint sehr nahe der Sensibilitätscurve derselben gefärbten AgBr-Emulsion zu entsprechen.

Phloxin (Tetrabromdichlorfluoresceïn $C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5K_2$) ist in seinem physikalischen Verhalten dem Bengala-Roth sehr ähnlich. Es ist in Wasser leicht löslich und bildet mit $AgNO_3$ einen nicht sehr leicht löslichen Niederschlag.

In einem Gelatinehäutchen zeigt es zwei Absorptionsbänder; das erste beginnt bei $D\frac{1}{4}E$ und erreicht ein Maximum bei $D\frac{1}{3}E$; von da sinkt es zu einem Minimum bei $D\frac{1}{2}E$ und steigt wieder zu seinem Hauptmaximum ungefähr bei $D\frac{2}{3}E-E$, dann fällt die Absorption anfangs rasch und hernach langsamer gegen F hin. Tetrabromdichlorfluoresceïnsilber zeigt in Gelatine eine kleine Verschiebung des Hauptabsorptionsbandes gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums, aber nicht in dem Maasse, wie bei Bengala-Roth.

Beim Sensibilisiren geben 0,1 Phloxin auf je 2 g des in der Emulsion enthaltenen AgBr vortreffliche Resultate. Die Emulsion sensibilisirt für drei Gegenden. Die wenigst brechbare, der bei weitem die stärkste Sensibilisirung entspricht, beginnt bei $C\frac{1}{2}D$, von hier erhebt sich die Sensibilisirung rasch zu einem Maximum, bei $D-D\frac{1}{5}E$ wird sie ein Minimum. Das zweite Maximum beginnt bei $D\frac{1}{4}E$ und erreicht den höchsten Punkt bei $D\frac{1}{2}E$, von da tritt ein Minimum der Sensibilisirungswirkung ein, die auf einer

Strecke constant bleibt. Der dritte, indess nur schwach sensibilisirende Bereich liegt zwischen *E* und *F*. Diese Emulsion zeigt Sensibilität im Blau und Violett nur in geringem Maasse. Die Absorption zeigt zwei Hauptmaxima. Das weniger brechbare mit dem Maximum bei *D* ist gegenüber dem Sensibilitätsmaximum, dem es entspricht, nur wenig verschoben. Die Hauptabsorption beginnt bei $D\frac{1}{3}E$, erreicht rasch ein Maximum und fällt wieder bei *E* gegen *G* hin, zuerst rasch, aber hernach langsamer; dann steigt sie wieder.

Das Band des Absorptionsmaximums stimmt keineswegs mit dem Band des Maximums der Sensibilisirungswirkung überein. Für das am wenigsten brechbare Band ist die Sensibilisirung bei weitem am grössten; dagegen entspricht das entsprechende Absorptionsband einer mittleren Absorption.

Rhodamin. Ich schliesse die Besprechung der Sensibilisirungs- und Absorptionswirkung dieser Farbstoffe mit dem Rhodamin, da es eine enge Verwandtschaft mit denen der Eosingruppe zeigt, denn es ist ein Dimethylamidphtaleïn. Rhodamin ist leicht löslich in Wasser, auch das Silbersalz löst sich leicht, und zwar noch viel leichter als das entsprechende Eosinsalz.

Ein mit diesem Stoff gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt ein intensives Absorptionsband im Gelben und Grünen; im Vergleich mit dem entsprechenden des Eosin liegt es weiter gegen den weniger brechbaren Theil des Spectrums zu. Die Absorption beginnt etwas jenseits *D*; ein wenig auf der brechbareren Seite von *D* erhebt sie sich auf einmal zu einem Maximum bis jenseits $D\frac{1}{3}E$, dann fällt sie zuerst rasch und dann langsam und endet gerade vor *F*.

Zu sensibilisirenden Zwecken benutzte ich Mengen des Farbstoffes, die von 0,05 bis 0,2 g auf je 2 g des verwendeten AgBr variirten, Ammoniak wurde zugesetzt. Nr. 41 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion vor, welche fast 10 Proc. des Farbstoffes in dem vorhandenen AgBr enthielt. Die Sensibilität beginnt bei $C\frac{1}{2}D$ und erreicht ein auf beiden Seiten von *D* gleich starkes Maximum. Ueber *D* hinaus fällt sie zuerst rasch und hernach langsamer und endet bei *F*. Jenseits von *F* zeigt sich nur wenig blauviolette Sensibilität. Die Absorption dieser Emulsion (Nr. 51) beginnt bei $D\frac{1}{3}E$ und steigt rasch zu einem Maximum beiderseits von $D\frac{1}{2}E$ an. Hierauf

nimmt sie zuerst wieder rasch ab, hernach langsamer und endet gänzlich bei *F*; jenseits *F* beginnt im Blauen die Absorption wieder. Mit einer Emulsion, die weniger Farbstoff enthält (ungefähr 5 Proc.), bekam ich eine sehr ähnliche Curve für die Sensibilität (Nr. 47) und für die Absorption (Nr. 54).

Corallin. Es ist löslich in Alkohol; $AgNO_3$ gibt keinen Niederschlag. In einem Gelatinehäutchen ist Corallin durch eine starke Absorption im Blauen charakterisirt (in Alcohol und Wasser liegt diese zwischen dem Gelben und Grünen). Die Absorption beginnt ungefähr bei *D* und erhebt sich nicht besonders bis *E*; hernach wird sie allmählich grösser und erreicht ihr Maximum bei *F*, dann sinkt sie langsam bis ungefähr *G*. Darüber hinaus zeigt sich eine gewisse continuirliche Absorption. Meine Negative zeigen scheinbar deutlich eine schwache Wirkung im Rothen zwischen *a* und *B*.

Zum Sensibilisiren mit diesem Farbstoff benutzte ich 0,05 bis 0,2 g desselben auf je 2 g des vorhandenen AgBr. Die Sensibilisirungswirkung erstreckt sich auf ein starkes Band, das sich auf beiden Seiten von *D* ausdehnt. Auf der einen Seite fällt sie rasch bis $D\frac{2}{3}C$ und auf der anderen Seite zuerst rasch bis $D\frac{1}{2}E$, aber hernach langsamer bis Null gerade vor *F*. Ueber *F* hinaus beginnt die Sensibilität für das Blauviolett und variirt im umgekehrten Verhältniss zu der vorhandenen Farbstoffmenge.

In mit Corallin gefärbten Emulsionen sind die Maxima der Absorption und der Sensibilisirungswirkung sehr weit gegeneinander verschoben. Man darf annehmen, dass die Absorption erst bei *D* beginnt und ihr Maximum nicht viel vor *F* erreicht; jenseits *F* bleibt sie sich ziemlich constant bis zum Ende des sichtbaren Spectrums.

Mit einem anderen Farbstoff dieser Reihe, fluorescirenden Resorcinblau, stellte ich ein paar Versuche an, ohne indess zu ausgedehnteren Resultaten zu gelangen. Ein Sensibilitätsmaximum reichte von *a* bis ungefähr $B\frac{1}{2}C$. Eine Absorption war unmöglich zu beobachten.

Von den sogenannten Azofarbstoffen experimentirte ich

mit Azoblau.[1]) Azoblau ist leicht löslich in Wasser und gibt keinen Niederschlag mit $AgNO_3$.

In einem Gelatinehäutchen zeigt dieser Farbstoff ein breites, aber nicht sehr dunkles Absorptionsband hauptsächlich im Gelben des Spectrums. Die Absorption beginnt bei $C\frac{1}{3}D$ und erreicht etwas vor D ein Maximum. Von $D\frac{1}{4}E$ an wird sie allmählich geringer und etwas nach E Null.

Zu farbensensibilisirenden Zwecken ist ungefähr 0,05 bis 0,1 g auf je 2 g des vorhandenen AgBr zu verwenden. Ich setzte auch 0,05 $AgNO_3$ zu, um die Sensibilität zu fördern, aber kein Ammoniak. Die spectrale Sensibilität beginnt auf der weniger brechbaren Seite von A, steigt jedoch bis a nicht stark; bei B erreicht sie ein Maximum, von welchem an sie fast auf Null bei D herabsinkt, dann bleibt sie constant bis zum Beginn der Sensibilität im Blau, wo sie rasch zum Hauptmaximum ansteigt. Die Absorption dieser Emulsion beginnt gerade vor C, steigt allmählich bis D, worauf sie ziemlich constant bleibt bis nahe an das Ende des brechbareren Theiles des Spectrums, wo sie wieder steigt.

Von natürlichen Farbstoffen habe ich nicht sehr viele untersucht.

Bei Chlorophyll erhielt ich sehr viele unsichere Resultate. Eines von den erfolgreicheren ist in der Zeichnung unter (σ_1) gegeben, welche die Sensibilitätscurve darstellt. Nr. 2 entspricht der Absorptionscurve derselben Emulsion. Die Sensibilitätscurve besteht wenigstens aus drei Bändern, die in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums liegen. Das erste und hauptsächlichste beginnt bei B und wächst zu einem Maximum bei C an, dann fällt die Absorption zu einem Minimum bei $C\frac{1}{2}D$. Das zweite Maximum erscheint gerade vor D und das dritte zwischen D und E. Auf der brechbareren Seite von E zeigt sich wieder ein Anwachsen der Sensibilität, welche sich jenseits von F rasch zum Hauptmaximum erhebt, wobei sich die blauviolette Sensibilität zeigt.

Die Absorption dieser Emulsion ist, was das Haupt- und weniger brechbare Band betrifft, deutlich ausgeprägt. Dieses beginnt etwas vor C, erreicht bei $C\frac{1}{3}D$ ein Maximum; jenseits

1) Bezogen von Dr. Schuchardt.

desselben ist die Absorption nicht hinlänglich scharf zu verfolgen, um sie genau zeichnen zu können

Ausser den bereits beschriebenen, habe ich, obgleich erfolglos, mit den folgenden Farbstoffen experimentirt:

Coeruleïn. Von Dr. Schuchardt erhielt ich eine Probe von Coeruleïnsulfit (Coeruleïn S.). Mit dieser Farbe konnte ich keine bestimmbare Farbensensibilität in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums erhalten.

Naphtolblau gab mit meinen Emulsionen Schleier.

Methylblau zeigt intensive Bänder, das eine im Orange, das andere im Rothen. Ich gab mir besonders Mühe, mit diesem Farbstoff Resultate zu erhalten, und versuchte zu diesem Zweck jedes Mittel, aber ohne Erfolg. Stets bildeten sich Schleier und ich konnte keinen Weg auffinden, um dies zu vermeiden. Die Quantitäten des angewendeten Farbstoffes variirten von 0,02—0,05 g auf je 2 g des in der Emulsion vorhandenen AgBr. Die meisten dieser Emulsionen zeigten schöne Absorptionsspectren.

Auch Versuche mit Farbstoffen der Alizaringruppe waren erfolglos. Ich stellte Versuche mit Alizarin, Alizarinblau und Purpurin auf. Die Ursache des Misslingens lag in den Löslichkeitsverhältnissen dieser Körper. Mit Purpurin versuchte ich es auf mehrere Arten, eine grössere Quantität des Farbstoffes in die Emulsion einzuführen, aber ohne befriedigende Resultate.

Allgemeine Resultate.

Zur leichteren Vergleichung der vorhergehenden Resultate habe ich sie tabellarisch zusammengestellt. Die Zahlen beziehen sich in der ersten Tabelle auf die Millimeterscala. Aufgeführt sind alle Sensibilitätsbänder sammt ihren Maximis, die Absorptionsbänder sammt ihren Maximis sowohl für die reine mit dem Farbstoff gefärbte Gelatine, als auch für die gefärbte Silberbromid-Emulsion.

x_1 x_2 x_3 sind die Sensibilitätsbänder unter „Sensibilität“ und die Absorptionsbänder unter „Absorption“

y_1 y_2 y_3 sind die Sensibilitätsmaxima unter „Sensibilität“ und die Absorptionsmaxima unter „Absorption“.

Tabelle I.

Name	Absorption in reiner Gelatine mit Farbstoff						Absorption in Bromsilbergelatine mit Farbstoff						Empfindlichkeit					
	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3
Alkaliblau	40—59	49	—	—	—	—	42—80	60	—	—	—	—	32—47	39	—	—	—	—
Anilinblau	40—61	50	—	—	—	—	43—85	70	—	—	—	—	43—56	51	—	—	—	—
Safranin	53—63	59	64—80	69,5	—	—	54—63	59	63—80	69,5	—	—	45—57	51	—	—	—	—
Anilinroth	51—57	54,5	—	—	—	—	52—59	55	—	—	—	—	39—54	45	—	—	—	—
Chrysanilin	—	—	64—83	75	—	—	—	—	54—90	75	—	—	42—48	44	52-110	70	—	—
Aldehydgrün	37—48	44	48—54	50	—	—	—	—	47—53	50	—	—	—	—	43—53	48	—	—
Malachitgrün	42—48	44,5	—	—	—	—	40—50	45	—	—	—	—	39—44	41	—	—	—	—
Jodgrün	40—46	43	46—53	50	—	—	40—47	43	47—53	50	—	—	—	—	44—51	47	—	—
Bleu Coupier	40—58	—	—	—	—	50	—	—	—	—	48—52	50	30—35	33	38—42	40	43—49	46
Anilin-Safrosin	41—43?	42?	56—64	59	64—72	66	41-43?	42?	56—65	59?	—	—	38-40[1]	39	46—54	50	—	—
Fuchsin	51—57	55	—	—	—	—	52—57	55	—	—	—	—	41—50	45	—	—	—	—
Magdalaroth	54—61	58	—	—	—	—	54—60	57	—	—	—	—	47—57	52	—	—	—	—
Cyanin	44—53	49	53—60	56	—	—	45—52	48	52—62	57	—	—	38—49	43	50—65	57	—	—
Fluoresceïn	—	—	61—80	72	—	—	—	—	62—80	72	—	—	47—50	49	52—70	60	—	—
Uranin	—	—	62—77	66	—	—	—	—	61—83	71	—	—	47—51	49	53—70	60	—	—
Erythrosin	—	—	53—67	60	—	—	—	—	57—67	61	69—80	75	47—51	49	52—52	55	62—80	71
Eosin	56—64	60	68—72	70	—	—	55—65	60	66—74	70	—	—	47—58	53	66—70	68	—	—
Bengala-Roth	52—60	56	60—69	63,5	—	—	48—56	52	56—64	60	—	—	45—51	47,5	53—62	58	—	—
Phloxin	53—57	54,5	58—66	61	—	—	47—54	50	54—66	60	—	—	45—51	48	52—59	56	61—68	65
Rhodamin	51,5—60	55,5	—	—	—	—	52—60	55,5	—	—	—	—	46—54	50	—	—	—	—
Corallin	50—57	53	58—80	72	—	—	50 [2]						46—60	51	—	—	—	—
Azoblau	43—63	52	—	—	—	—	40 [2]						35—47	39	—	—	—	—
Chlorophyll	—	—	—	—	—	—	40—47	44	—	—	—	—	38—46	41	46—52	49	53—60	56

1) Vor dieser Bande liegt noch eine andere bei 33—35, mit dem Maximum bei 34.
2) Wächst zu einem Maximum an.

Tabelle II.

Name	Absorption in Bromsilbergelatine mit Farbstoff						Sensibilität					
	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3	x_1	y_1	x_2	y_2	x_3	y_3
Alkaliblau . .	6470—4620	5315	—	—	—	—	7604 – 6090	6750	—	—	—	—
Anilinblau . .	6380—4535	4920	—	—	—	—	6380—5515	5825	—	—	—	—
Safranin . . .	5635—5180	5865	5180—4620	4935	—	—	6225—5465	5825	—	—	—	—
Anilinroth . .	5760—5865	5575	—	—	—	—	6750—5635	6225	—	—	—	—
Chrysanilin .	—	—	5635—4350	4770	—	—	6470—6025	6300	5760—3980	4920	—	—
Aldehydgrün.	—	—	6090—5695	5890	—	—	—	—	6380—5695	6025	—	—
Malachitgrün.	6650—5890	6225	—	—	—	—	6750—6300	6562	—	—	—	—
Jodgrün . . .	6650—6090	6380	6090—5695	5890	—	—	—	—	6300—5825	6090	—	—
Bleucoupier .	—	—	—	—	6025—5760	5890	7860—7200	7470	6867 – 6470	6650	6380—5960	6155
Anilin-Safrosin	6562—6380?	6470?	5515—5100	5865?	—	—	6867—6650[1]	6750	6155—5635	5892	—	—
Fuchsin	5760—5465	5575	—	—	—	—	6562—5892	6225	—	—	—	—
Magdalaroth .	5635—5315	5465	—	—	—	—	6090—5465	5760	—	—	—	—
Cyanin	6225 – 5760	6025	5760—5225	5465	—	—	6867—5960	6380	5892—5100	5465	—	—
Fluoresceïn .	—	—	5225—4620	4860	—	—	6090—5892	5960	5760—5315	5315	—	—
Uranin	—	—	5270—4535	4890	—	—	6090 – 5825	5960	5695—5315	5315	—	—
Erythrosin . .	—	—	5465—5020	5270	4950 4620	4770	6090 – 5825	5960	5760—5060	5575	5225—4620	4890
Eosin	5575—5100	5315	5060 – 4800	4920	—	—	6090—5415	5693	5060—4920	4985	—	—
Bengala-Roth	6025—5515	5760	5515—5140	5315	—	—	6225—5825	6060	5695—5225	5415	—	—
Phloxin	6090—5635	5890	5635—5060	5315	—	—	6225—5825	6025	5760—5865	5515	5270—4985	5100
Rhodamin . .	5760—5315	5550	—	—	—	—	6155—5635	5892	—	—	—	—
Corallin. . . .	5892[2]	—	—	—	—	—	6155—5315	5825	—	—	—	—
Azoblau. . . .	6650[2]	—	—	—	—	—	7200 – 6090	6750	—	—	—	—
Chlorophyll .	6650—6092	6300	—	—	—	—	6867—6225	6562	6155—5760	5960	5695—5315	5515

1) Vor dieser Bande liegt noch eine andere bei 7460—7200 mit dem Maximum bei 7330.

2) Wächst zu einem Maximum an.

In der zweiten Tabelle sind die Wellenlängen aufgeführt für die Sensibilitätsbänder mit ihren Maximis und die Absorptionsbänder sammt ihren Maximis für die gefärbte Silber-Emulsion.

Vergleichen wir die Zahlen für die Absorptionsmaxima und für die Sensibilitätsmaxima, so finden wir: die Lagen der Sensibilitäts- und Absorptionsmaxima, die an derselben Platte bestimmt werden, stimmen nicht überein, die letzteren sind nach dem brechbareren Theil des Spectrums hin verschoben.

Zu beachten sind die folgenden besonderen Fälle:

1) In einigen wenigen Fällen ist die Verschiebung sehr gering, so bei Aldehydgrün, Phloxin, Bengala-Roth und bei einem der Cyaninbänder; in anderen Fällen ist sie sehr bedeutend, so bei Fluoresceïn, Fuchsin etc.

2) Wenn zwei Sensibilitätsmaxima und auch zwei Absorptionsmaxima existiren, kann sich die Anordnung der Intensität in ersteren bei den letzteren umkehren, wie z. B. beim Cyanin.

3) Kommen zwei oder mehrere Absorptionsmaxima vor, so kann für eins oder mehrere derselben kein entsprechendes Sensibilitätsmaximum vorhanden sein, wie bei Jodgrün, Safranin etc.

4) Die Verschiebung ist für die verschiedenen Absorptions- und Sensibilitätsmaxima sehr verschieden, wie oben angeführt wurde, und ebenso für das Maximum der Sensibilisirungswirkung des nämlichen Farbstoffes selbst, wie bei Cyanin, wenn er Emulsionen verschiedener Silberhaloidsalze zugesetzt wird.

Das oben aufgestellte allgemeine Endresultat steht, wie es scheint, in naher Beziehung zu dem freilich manchen Ausnahmen unterworfenen Gesetz von Stokes für die Fluorescenzerscheinungen, so wie zu den von H. Ebert u. a. constatirten einseitigen Verbreiterungen der Spectrallinien nach dem Roth.

Die von Messerschmitt, Eder u. a. angestellten Untersuchungen über die Lage der Absorptionsspectra von Gelatineblättchen die mit Farbstoffen gefärbt waren und die der Sensibilitätsmaxima können gleichfalls als eine Stütze für das obige Ergebniss herangezogen werden. Wenn wir nämlich die Zah-

len, wie sie oben für das Absorptionsmaximum des gefärbten Gelatinehäutchens allein angegeben wurden, mit den für die Absorption des mit einer Bromsilber-Emulsion gefärbten Häutchens angegebenen Zahlen vergleichen, so finden wir als allgemeine Regel, dass sie nicht bloss einander entsprechen, sondern in der Mehrzahl der Fälle sehr nahe übereinstimmen. In einigen Fällen jedoch, so z. B. bei Phloxin und Bengala-Roth, zeigt sich eine bedeutende Verschiebung, und zwar besonders bei einem der Absorptionsbänder des Bengala-Roth.

Die Verschiebung des Maximums der Empfindlichkeit (Sensibilität) gegen das Maximum der Absorption hat nicht ihren Grund in der grösseren Dispersion oder Dichte der Bromsilberplatten, sondern findet ihre vollständige Erklärung in der von E. Wiedemann gegebenen, oben mitgetheilten theoretischen Entwickelung.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich Hrn. Professor E. Wiedemann für die reichliche Unterstützung, welche er mir hat zukommen lassen, sowie für das Interesse, das er an meiner Arbeit genommen hat, meinen Dank aussprechen. Auch Hrn. Dr. Ebert danke ich bestens für die Freundlichkeit, mit welcher er mir immer zu helfen bereit war.

Erlangen, im Mai 1890.

III. *Ueber die mechanischen Wirkungen electrischer Drahtwellen; von H. Hertz.*

Die Untersuchung der mechanischen Kräfte, welche ein Leiter im Inneren eines electrischen Wellenzuges erfährt, erschien mir wünschenswerth aus verschiedenen Gründen. Erstens können diese Kräfte ein Mittel zur quantitativen Untersuchung solcher Wellen abgeben, falls sie sich mit hinreichender Stärke und Regelmässigkeit zur Beobachtung bringen lassen. Bisher hat zu quantitativen Bestimmungen fast nur die Wärmewirkung der Wellen gedient, welche in den Händen der Herren Rubens und Ritter[1]) vortreffliche Resultate gab, vor welcher aber die Beobachtung der mechanischen Kräfte in vielen Fällen den Vorzug grösserer Einfachheit besitzt. Zweitens erwartete ich in der Betrachtung der Art und Vertheilung der mechanischen Kräfte ein Mittel zu finden, um das Vorhandensein der magnetischen Kraft neben dem der electrischen zu erweisen. In allen bisherigen Beobachtungen hat sich allein die electrische Kraft offenbart[2]) und da zur Nachweisung der magnetischen Kraft die gewöhnlichen Mittel versagen, so erschien es nicht uninteressant, ein neues Mittel auf seine Brauchbarkeit zu prüfen. Drittens endlich — und dies war der eigentliche Zweck meiner Untersuchung — hoffte ich, die Beobachtungen an Wellen im freien Luftraume anstellen zu können, unter Umständen also, unter welchen die etwa eintretenden Bewegungen nicht auf irgend welche Fernkräfte zurückgeführt werden könnten. Diese letztere Hoffnung wurde durch die Schwäche der Wirkung unter solchen Umständen vereitelt; ich musste mich begnügen, die Wirkung der in Drähten fortgeleiteten Wellen zu verfolgen, obwohl dabei das Interesse der Ver-

1) H. Rubens u. R. Ritter, Wied. Ann. 40. p. 55. 1890.

2) Wenn ich selber früher gelegentlich von der Beobachtung der Knoten der magnetischen Wellen gesprochen habe, so war diese Ausdrucksweise nur durch die Theorie gerechtfertigt, nicht durch die Versuche gefordert.

suche in dem wichtigsten Punkte verloren ging. Die mechanischen Wirkungen der Drahtwellen kann und wird man ansehen als die Anziehungen der auf den Drähten sich ansammelnden Electricitäten und der in denselben fliessenden Ströme. Zu einer Entscheidung zwischen älteren und neueren Anschauungen können demnach die Versuche mit Drahtwellen nicht angezogen werden. Stellen wir uns freilich von vornherein auf den Standpunkt, von welchem aus die Drahtwellen nur als eine besondere Form der in Luft fortgeleiteten Wellen erscheinen, so ist es gleichgültig, an welcher von beiden Formen wir die Versuche anstellen.

1. Das benutzte Wellensystem.

Nachdem ich verschiedene Anordnungen der Wellen geprüft und dabei in den wesentlichen Punkten übereinstimmende Resultate erhalten hatte, blieb ich bei der Anordnung Hrn. Lecher's[1]) als der für reine Versuche geeignetesten stehen. Fig. 1 zeigt die Form derselben.

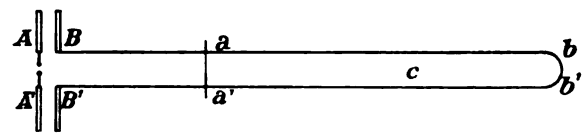


Fig. 1.

AA' ist derselbe Leiter, welcher früher stets als primärer Leiter verwendet wurde, bestehend aus zwei quadratischen Platten von 40 cm Seitenlänge und einem Verbindungsdraht von 60 cm, welcher die hier etwa 2 mm lange Funkenstrecke enthielt. Als Erreger diente ein kleines Inductorium, dessen grösste Funkenlänge nur 4 cm betrug, gespeist durch zwei Accumulatoren. Die einzelne Entladung dieses kleinen Apparates war zwar weniger wirksam als die eines grossen Inductoriums, dieser Ausfall aber wurde durch die schnellere Folge der Entladungen mehr als compensirt. Den Platten A und A' stehen in 10 cm Abstand gegenüber die Platten B und B', von welchen aus zwei parallele, etwa 30 cm voneinander entfernte Drähte bis auf eine Entfernung

1) E. Lecher, Wied. Ann. 41. p. 850. 1890.

von 6,8 m fortlaufen, um sich dort zwischen b und b' miteinander zu vereinigen. In einer variabeln Entfernung vom Ursprung bei aa' sind diese Drähte durch eine zweite Verbindung, die Brücke, mit einander in Verbindung gesetzt. Bei einer gewissen Einstellung dieser Brücke, etwa 1,2 m von BB' entfernt, entsteht in dem Interval zwischen aa' und bb' eine sehr lebhafte Schwingung, welche die halbe Wellenlänge einer stehenden Welle darstellt und welche, wie Hr. Lecher nachgewiesen hat, erregt wird durch Resonanz zwischen dieser Schwingung selbst und der primären Schwingung, welche sich hier in dem Luftraume zwischen AA' einerseits und $Baa'B'$ andererseits ausbildet. Eine Verschiebung der Brücke vergrössert gleichzeitig die eine der beiden Schwingungsdauern und verkleinert die andere, daher die besondere Schärfe der Einstellung bei dieser Anordnung. Ausser ihren allgemeinen Vorzügen bietet dieselbe für unseren augenblicklichen Zweck noch eine Reihe besonderer Vortheile. Da die zu beobachtenden Kräfte sehr klein sind, so haben wir die denselben unterworfenen Leiter vor fremden electrostatischen Einflüssen sorgfältig zu schützen. Dies ist in der benutzten Anordnung möglich, weil die Drähte, welche wir den Prüfungskörpern nothwendig nähern müssen, ein in sich zusammenhängendes Leitersystem darstellen. Umgeben wir in unseren Versuchen die wirksamen Theile mit einem Drahtnetz, welches wir mit den Knotenpunkten in aa' und bb' in Verbindung setzen, so ist ohne Störung der Schwingung der Schutz ein vollkommener. In dieser Weise wurde also in den Versuchen verfahren. Da ferner die Leiter, welche wir im Folgenden dem Einfluss der Kräfte unterwerfen, nicht wie die früher benutzten Resonatoren eine bestimmte Schwingung aus der gesammten Bewegung herauslesen, so erhalten wir von vornherein unübersichtliche Resultate, wenn wir nicht auf anderem Wege Sorge dafür tragen, eine reine Schwingung von bestimmter Wellenlänge und bekannter Lage der Knoten zu erregen. Bei der obigen Anordnung ist dieser Bedingung genügt, es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die Punkte aa' und bb' Knotenpunkte sämmtlicher zwischen ihnen erregten Schwingungen sind und dass unter diesen nur die längste Schwingung durch Reso-

nanz verstärkt zu merklicher Höhe anschwillt. Dass wir uns mit der Untersuchung einer halben Wellenlänge begnügen, ist offenbar keine Beschränkung der Versuche. Endlich sind die Verhältnisse unserer Schwingung ziemlich unabhängig davon, ob die beiden Drähte geradlinig ausgespannt oder in beliebiger Weise gekrümmt nebeneinander verlaufen, in ähnlicher Weise wie es für die akustischen Schwingungen der Luft in Röhren nicht sehr wesentlich ist, ob die Röhren gerade oder gekrümmt sind. Wir können demnach mit Leichtigkeit unsere Schwingung in alle möglichen relativen Lagen zu dem in fester Lage gehaltenen Prüfungskörper bringen. In der That wurden die verschiedenen relativen Lagen stets durch Verschiebung der Drähte hergestellt, auch in den Fällen, in welchen im Folgenden so gesprochen wird, als habe man den Prüfungskörper verschoben.

2. Die electrische Kraft.

Zur Messung der mechanischen Wirkung der electrischen Kraft benutzte ich ein cylindrisches Röhrchen von Goldpapier von 5,5 cm Länge und 0,7 cm Durchmesser. Dasselbe war mit horizontaler Richtung der Axe an einem Coconfaden aufgehängt, ein sehr kleiner Magnet gab dem Röhrchen eine feste Ruhelage, ein kleiner Spiegel gestattete die Ablenkungen aus derselben zu messen. Das ganze System hing in einem Glaskästchen. Fig. 2 gibt ein Bild des kleinen Apparates. Wurde derselbe der Wirkung der Schwingung unterworfen, so suchte sich die Nadel in die mittlere Richtung der electrischen Kraft einzustellen und Ablenkungen aus der Ruhelage erfolgten. Um denselben grössere Werthe zu ertheilen, näherte ich in der Nähe des Apparates die beiden Drähte einander und dem Prüfungskörper bis auf einige Centimeter und verstärkte sie gegenüber den Enden des letzteren durch kleine Platten, wie es für einen besonderen Fall in der Figur angedeutet ist. Unter diesen Verhältnissen waren erste Ausschläge von 100 Scalentheilen und grössere zu erhalten. Die Regelmässigkeit, mit welcher diese ersten Ausschläge erfolgten, war befriedigend; bei mehrfacher Wiederholung desselben Versuches wichen die Einzelresultate nur um wenige Procent voneinander ab. Die Unterschiede

der einzelnen Entladungen dürften viel grösser sein, aber der Ausschlag der Nadel gibt schon die mittlere Wirkung von sehr vielen Entladungen.

Als Beispiele für die Brauchbarkeit dieser Ablenkungen zu messenden Versuchen führe ich zwei Beobachtungsreihen an. Durch die erste derselben sollte die Wirksamkeit der Resonanz zur Anschauung gebracht werden. Der Apparat wurde bei c im Bauche der Schwingung aufgestellt, die Drähte ab und $a'b'$ wurden in der Weise demselben genähert, wie es Fig. 2 angibt. Nun wurde die Brücke aa' in verschiedenen Entfernungen e vom Ursprung BB' der Drahtleitung aufgelegt, der Inductionsapparat in Thätigkeit gesetzt und die Grösse i des ersten Ausschlages gemessen.

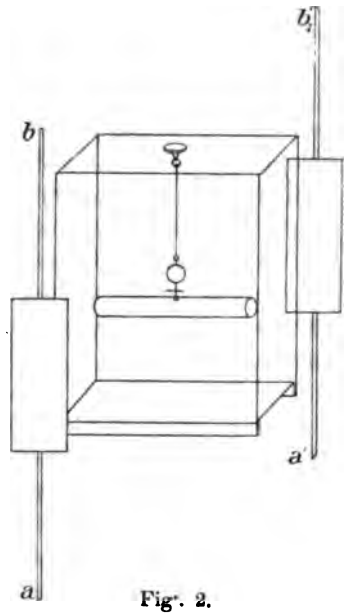


Fig. 2.

Die zusammengehörigen Werthe von e und i in der Nähe des Maximums waren:

e =	80	90	100	110	120	130	140	150	160 cm
i =	5,3	10,0	21,8	51,2	44,1	19,3	10,3	5,7	4,2 Scth.

Trägt man die Ausschläge graphisch auf, so sieht man, dass dieselben einen regelmässigen Verlauf und ein ausgesprochenes Maximum zwischen 110 und 120 cm zeigen. In der That erreichten die Ausschläge ihren grössten Werth $i = 60{,}6$ Scalenth. bei $e = 114$ cm.

Die zweite Beobachtungsreihe sollte die Abnahme der Intensität der Schwingung vom Bauche c gegen den Knoten b hin veranschaulichen. Zu dem Ende wurde diese Strecke in 12 gleiche Abschnitte getheilt und der Apparat in die 13 Endpunkte dieser Abschnitte eingeschaltet. Es wurden die folgenden ersten Ausschläge i erhalten:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
i =	80,5	80,5	79,0	77,0	65,6	57,8	50,0	38,5	27,5	17,5	7,0	1,0	0

Auch diese Werthe zeigen einen hinreichend glatten Verlauf, um darnach die Form der Schwingung beurtheilen und sich überzeugen zu können, dass dieselbe von einer einfachen Sinusschwingung merklich abweicht.

Andere Versuche, welche ich anstellte, betrafen die Richtung der electrischen Kraft in der Nachbarschaft der Drähte überhaupt; diese Versuche ergaben keine Thatsachen, welche nicht bereits vorher als feststehend gelten konnten. In dem Zwischenraume der Drähte suchte sich die Nadel in die kürzeste Verbindungslinie der Drähte einzustellen, ausserhalb dieses Zwischenraumes strebte sie die Richtung auf den nächstgelegenen Draht hin anzunehmen. Es wurden also stets die Enden des Röhrchens von den nächstgelegenen Theilen der Drähte scheinbar angezogen.

3. Die magnetische Kraft.

Zum Nachweis der magnetischen Kraft diente ein kreisförmiger Reif von Aluminiumdraht. Der Durchmesser des Reifs betrug 65 mm, der des Drahtes 2 mm. Der Reif wurde um einen seiner Durchmesser drehbar aufgehängt, und wie vorher der Cylinder mit Magnet, Spiegel und Glasgehäuse versehen. Fig. 3 gibt eine Skizze des nunmehr benutzten Apparates.

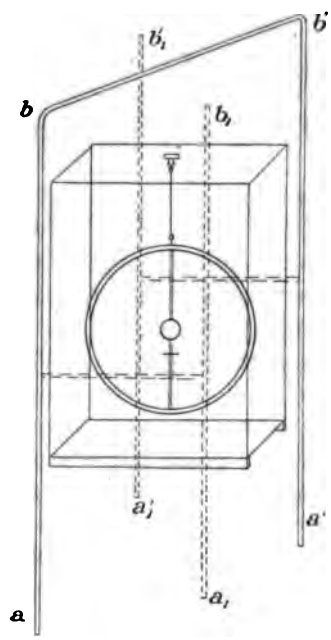


Fig. 3.

Sehen wir zunächst für einen Augenblick von unserer Kenntniss der magnetischen Kraft ab, so werden wir vermuthen, dass sich der Reif unter dem Einfluss der Schwingung ebenso wie der Cylinder verhält, und dass dabei die Richtung der grössten Entfernungen von der Drehungsaxe, also der horizontale Durchmesser des Reifs die Rolle der Längsaxe des Cylinders übernimmt. Wir werden also ver-

muthen, dass die Endpunkte des horizontalen Durchmessers überall von den nächstgelegenen Theilen der wellentragenden Drähte angezogen werden, dass diese Wirkung am grössten ist im Bauche der Schwingung und wegfällt in der Nähe der Knoten, woselbst die electrische Kraft verschwindet. Hängen wir nun aber wirklich den Reif in dem Knoten *bb'* auf, in der Weise, wie es die Fig. 3 angibt, so sehen wir andere unerwartete Erscheinungen eintreten. Erstens bleibt unter dem Einfluss der Schwingung der Ring nicht in Ruhe, sondern nimmt Ablenkungen an von derselben Grössenordnung wie diejenigen, welche der Cylinder im Bauche der Schwingung zeigte. Zweitens zeigt die Richtung der Ablenkung keine Anziehung, sondern eine Abstossung der benachbarten Punkte des Reifes und der Drähte an. Dass die Abstossung eine Folge der Schwingung selbst ist, geht daraus hervor, dass sich ihre Grösse nach dem gleichen Gesetze durch die Resonanz bestimmt erweist, wie die der electrischen Wirkung. Belassen wir den Reif im Inneren der Drahtschleife *bb'*, ändern aber im übrigen die relative Lage der letzteren gegen ersteren, so finden wir, dass der horizontale Durchmesser stets und von allen Seiten einer Richtung zustrebt, welche auf der Ebene der Drahtschleife senkrecht steht. Ohne anderweitig gewonnene Kenntniss, allein aus diesen Versuchen dürfen wir also aussagen, dass sich neben der electrischen Schwingung noch eine Schwingung anderer Art geltend mache, deren Knotenpunkte nicht mit jener der electrischen Schwingung zusammenfallen, dass diese Schwingung, wie die electrische sich durch eine gerichtete Zustandsänderung des Raumes bemerkbar mache, dass aber die charakteristische Richtung der neuen Schwingung auf der der electrischen senkrecht stehe. In Wahrheit werden wir, über die Beobachtung hinausgehend, die neue Schwingung ohne weiteres mit der von der Theorie geforderten magnetischen Schwingung identificiren. Die schnell wechselnde magnetische Kraft muss in dem geschlossenen Reif einen in gleichem Rythmus wechselnden Strom induciren und auf diesen zurückwirkend den Reif ablenken. Die magnetische Kraft hat ihren grössten Werth im Knoten der electrischen Schwingung und ihre Richtung ist daselbst senkrecht auf

der Ebene der Drahtschleife. Dass sie eine Abstossung der benachbarten Theile des Reifes und der festen Drähte bewirken muss, erkennen wir am schnellsten, wenn wir sie als die Wirkung der in diesen Bahnen umlaufenden Ströme betrachten. Der in dem Reif inducirte Strom muss im Inneren des Reifes beständig den Einfluss der inducirenden Strömung aufheben, also dieser in jedem Augenblicke entgegengerichtet sein, demnach von ihr abgestossen werden.

Alle weiteren Bewegungserscheinungen, welche man an dem aufgehängten Reif wahrnimmt, fügen sich ohne Zwang der gegebenen Erklärung. Complicationen treten unter Umständen ein. Belassen wir zum Beispiel die Anordnung in dem Zustande, welchen Fig. 3 uns angibt, entfernen dabei aber den Reif von dem Knoten bb' gegen den Bauch der Schwingung hin, so nimmt die Abstossung sehr schnell ab, wird in einiger Entfernung Null und geht dann in eine Anziehung über, welche bis zur Erreichung des Wellenbauches zunimmt. In einem besonderen Falle betrug zum Beispiel die Abstossung bei bb' 20 Scalentheile, verschwand in einer Entfernung von 95 cm vom Ende und ging in eine Anziehung über, deren Maximalwerth durch 44 Scalentheile gemessen wurde. Offenbar erklärt sich dieser Verlauf nicht aus dem Verhalten der magnetischen Kraft allein, sondern aus dem Zusammentreffen derselben mit der electrischen Kraft, von welchen die letztere bei c, die erstere bei bb' bedeutend überwiegt. Wir können diese Vermuthung bestätigen und den Verlauf der magnetischen Schwingung verfolgen, indem wir die electrische Kraft eliminiren. Zu dem Ende stellen wir parallel den Drähten ab und $a'b'$ zwei weitere, aber nur etwa 20 cm lange Drähte in solcher Lage auf, dass dieselben symmetrisch zu den Drähten ab und $a'b'$ in Bezug auf die Ruhelage des Reifes liegen, wie es die punktirten Linien a_1b_1 und $a_1'b_1'$ der Fig. 3 angeben. Wir verbinden ab mit a_1b_1 und $a'b'$ mit $a_1'b_1'$. Hierdurch ist offenbar die electrische Wirkung fast aufgehoben, die magnetische nur wenig beeinträchtigt. In der That beobachten wir nunmehr in allen Entfernungen eine Abstossung des beweglichen Ringes von den festen Drähten. Diese Abstossung nimmt von den Enden der Schwingung gegen ihre Mitte hin beständig ab und er-

reicht dort ein Minimum, in dem erwähnten Beispiel ein solches von 4 Scalentheilen. Wäre die electrische Schwingung eine reine Sinusschwingung, so müsste in ihrem Bauche die magnetische Kraft verschwinden; schon aus der Vertheilung der electrischen Kraft sahen wir, dass diese einfache Voraussetzung nicht genau zutrifft, und so können wir auch den Rest der magnetischen Kraft im Bauche der Schwingung wohl verstehen.

Die mechanischen Wirkungen der electrischen und der magnetischen Kraft erweisen sich, wie es der Theorie entspricht, im allgemeinen von gleicher Grössenordnung; das Ueberwiegen der einen oder der anderen in jedem besonderen Falle ist wesentlich von den Verhältnissen der nächstbenachbarten Theile des Ringes und der festen Leitungen bedingt. Je mehr sich dieselben verschwindend dünnen Drähten nähern, desto mehr vermag die magnetische Kraft zur Geltung zu kommen, je breitere Flächen sich dieselben zuwenden, desto mehr wird die magnetische von der electrischen Kraft in den Hintergrund gedrängt. Schon aus den einfachen Beispielen von Leiterformen, welche wir zur näheren Untersuchung herausgehoben haben, geht hervor, dass ein beliebig gestalteter Leiter im Inneren eines electromagnetischen Wellenzuges verwickelte und nicht immer leicht verständliche Bewegungsantriebe erfahren muss.

Bonn, im Januar 1891.

IV. *Ueber die Untersuchung electrischer Schwingungen mit Thermoelementen; von Ignaz Klemenčič.*

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Classe, Bd. 99 Abth. IIa. Juli 1890 mit einigen Ergänzungen mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die grosse Wichtigkeit der Hertz'schen Entdeckungen bringt es mit sich, dass sich die Physiker lebhaft bemühen, neue Beobachtungsmethoden zu erfinden, theils um die Versuche einem grösseren Zuhörerkreise in objectiver Weise zu zeigen, theils um genaue quantitative Messungen auszuführen. In dieser Beziehung seien erwähnt die Methoden von Wiechert[1]), Fitzgerald[2]), Boltzmann[3]), Dragoumis[4]) und die von Rubens und Ritter[5]) angewendete bolometrische Methode, mittelst welcher die beiden zuletzt genannten Beobachter das Verhalten von Drahtgittern gegen electrische Schwingungen quantitativ untersuchten. Nachfolgend will ich einige Messungen beschreiben, welche ich mit einem zwischen die beiden Secundärinductoren eingeschalteten Thermoelemente machte. Es wurde auf diese Weise der aus dem Primärspiegel tretende Strahl längs seiner Axe und senkrecht zu derselben untersucht und weiter die Verstärkungszahl eines Secundärspiegels bestimmt. Unter der Verstärkungszahl verstehe ich dabei das Verhältniss der vom Thermoelemente angezeigten Energie, wenn sich dasselbe im Secundärspiegel befindet, zu jener, welche es anzeigt, wenn es an derselben Stelle im Raume, aber ohne Secundärspiegel aufgestellt wird. Ich machte auch einige Messungen mit dem Bolometer, allerdings nicht mit einer Doppelbrücke nach

1) Wiechert, Tageblatt der Naturforscherversamml. zu Heidelberg. 1889. p. 212.

2) Fitzgerald, Nature. **41.** p. 295. 1890.

3) Boltzmann, Wied. Ann. **40.** p. 399. 1890.

4) Dragoumis, Nature. **39.** p. 548. 1889.

5) Rubens u. Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 55. 1890.

Art der von Rubens und Ritter angewendeten, sondern mit einer einfachen, welche mir auch ganz gute Resultate lieferte; für die erwähnten Messungen schien mir jedoch die Anwendung von Thermoelementen zweckentsprechender. Ein nicht geringer Vorzug der letzteren liegt darin, dass die Compensation der Widerstandsveränderungen gänzlich entfällt. Durch Wahl passenderer Drähte und Combinirung von mehreren Elementen kann jedenfalls die Empfindlichkeit der hier beschriebenen Methode noch bedeutend gesteigert werden, und dieser Bericht möge daher nur als ein vorläufiger angesehen werden.

1. Die Beobachtungsmethode und die Thermoelemente.

Zwischen den beiden einander zugekehrten Enden eines Secundärinductors ist in einer aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise ein Thermoelement, bestehend aus einem Platin- und

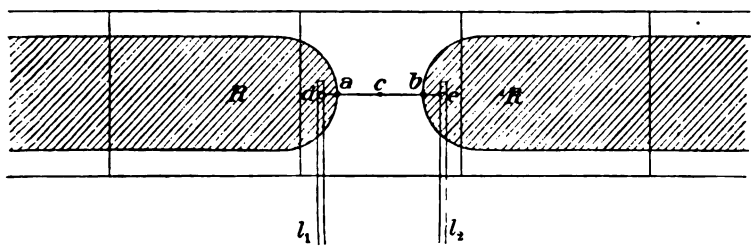


Fig. 1.

einem Patentnickeldrahte[1]), angebracht. Bei c ist die Löthstelle, wo die beiden feinen Drähte zusammenstossen. Die Entfernung ab beträgt 3 cm und ac ist ungefähr gleich cb. Bei a und b sind die Drähte an die Secundärinductoren, bei d und e an einen 1,2 mm dicken Kupferdraht (l_1, l_2) und dieser wieder an den Secundärinductor angelöthet. Das ganze Element sammt den Secundärinductoren wird von Glasplatten eingeschlossen, so dass es vor Luftströmungen

1) Eine von Basse und Selve in Altena erzeugte Metalllegirung, welche sich zur Anfertigung von Widerständen besonders gut eignet. Die Legirung wurde untersucht von Feussner und Lindeck (Zeitschr. f. Instrumentenk. **9.** p. 233) und auch vom Verfasser (Wien. Ber. **97.** p. 838. 1888), wobei sie jedoch fälschlich als Nickelin bezeichnet wurde.

und Beschädigungen geschützt ist (vgl. Fig. 2). Eine in der Mitte des Elementes um die Glasplatten gelegte Lage von Baumwolle soll den Einfluss der äusseren Temperaturschwankungen vermindern.

Fig. 2.

Von den Kupferdrähten führt eine Leitung zu dem in einem Nebenzimmer befindlichen Galvanometer, an welchem die durch die Temperaturänderungen der Löthstelle bedingten Ströme beobachtet werden. Der benutzte Patentnickeldraht hat eine Dicke von 0,11 mm, der Platindraht eine solche von 0.04 mm (Wollaston'scher Draht). Die thermoelectrische Kraft dieser Combination beträgt 24,3 Microvolt pro 1°. Besser als diese Combination würde sich ein Element aus Eisen und Patentnickel mit einer thermoelectrischen Kraft von 43 Microvolt pro 1° empfehlen, falls nur solche Drähte von genügender Feinheit zu erhalten wären. Mit einem einzigen Elemente lassen sich vergleichende Messungen an verschiedenen Stellen des von den Strahlen beschienenen Raumes ziemlich schwer ausführen, da die Grösse der Wirkung von der Beschaffenheit der Oberfläche der Primärinductoren abhängt und diese letztere mitunter sehr rasch wechselt und selbst nach jedesmaligem Putzen kaum immer die gleiche wird. Man überwindet zum Theil diese Schwierigkeiten, wenn man gleichzeitig zwei Secundärinductoren mit den entsprechenden Elementen in die Galvanometerleitung einschaltet und von diesen das eine als Normalelement an irgend einer passenden Stelle des beschienenen Raumes dauernd aufstellt, das andere aber an die zu untersuchenden Stellen bringt. Beobachtet man dann immer die Summe und die Differenz der Wirkung, so bekommt man Daten, die miteinander gut vergleichbar sind. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass für eine und dieselbe Aufstellung Summe und Differenz mehrmals hinter einander beobachtet wurden, um auf diese Weise die allmählichen Veränderungen der Funkenwirkung zu eliminiren.

Ein einziger Funke ist nicht genügend wirksam, um eine am Galvanometer beobachtbare Erwärmung der Löthstelle hervorzubringen; ich habe daher immer eine Reihe von Funken (ungefähr 100) durch 10 Secunden lang erregt, sowie es die Herren Rubens und Ritter (l. c.) bei ihrer bolometrischen Methode machten. Vor Beginn der Funkenerregung wurde der Stand der Galvanometernadel, sodann die unter dem Einflusse des 10 Secunden dauernden Funkenstromes erreichte grösste Ausweichung und schliesslich der erste Umkehrpunkt nach Aufhören der Funken abgelesen und die Differenz zwischen der grössten Ausweichung und dem Mittel der beiden anderen Ablesungen als beobachteter Ausschlag notirt. Dieser Ausschlag ist dann ein Maass für die im Thermoelemente entwickelte Energie.

2. Die Spiegel und die Inductoren.

Die Spiegel sind genau nach den Angaben von Hertz[1]) hergestellt. Zur Erregung der primären Schwingungen dienten zwei verschiedene Inductorenpaare; das eine, in der von Hertz (l. c.) angegebenen Grösse verfertigt, war in mehreren, aus verschiedenem Material hergestellten Exemplaren vorhanden; das zweite Paar war aus Messing und doppelt so lang als das erste; die übrigen Dimensionen waren bei beiden gleich. Die Primärinductoren wurden durch Messinghülsen in der gewünschten Lage im Spiegel gehalten.

Von den verschiedenen Materialien, welche zur Herstellung der Primärinductoren verwendet wurden, hat sich Platin am besten bewährt. Messing oder Kupfer geben zwar ebenso gute Resultate; allein bei diesen vermindert sich die Wirkung nach dem Putzen ziemlich rasch, während er beim Platin längere Zeit ungeschwächt bestehen bleibt. Bei allen Messungen, wo ein Funkenstrom zur Verwendung kommt, empfiehlt es sich daher, die einander zugekehrten Oberflächen des Inductionspaares aus Platinblech herzustellen. Die Funkenstrecke zwischen den Primärinductoren betrug 3 mm. Die Reinigung der Kugeln geschah mit Wienerkalk und Alkohol mit Wasser.

---

1) Hertz, Wied. Ann. **36**. p. 769. 1889.

Die primären Funken wurden mit Hülfe eines grossen, durch zwei Accumulatoren betriebenen Inductoriums (von Siemens und Halske) erregt. Statt des Foucault'schen Interruptors benutzte ich einen Torsionsinterruptor, der nach den von Paul Czermak[1]) angegebenen Principien construirt ist. Durch Belastung des schwingenden Hebels wurde die Schwingungszahl auf 10 in der Secunde herabgedrückt. Bei dem verwendeten Inductorium empfiehlt es sich nicht, eine grössere Häufigkeit der Unterbrechungen zu gebrauchen, weil sich dann der Eisenkern des Inductoriums zu wenig magnetisirt.

Die secundären Inductorenpaare waren in ähnlicher Weise wie die von Rubens und Ritter verfertigt. Sie bestanden aus breiten Streifen Messingblech. Rubens und Ritter bekamen mit dem Bolometer eine sehr gute Wirkung bei Anwendung von 10 cm breiten Stanniolstreifen. Um einen Einfluss der Breite des Inductors zu constatiren, hatte ich drei verschiedene Paare von je 2,5, 5,0 und 10 cm Breite zur Verfügung; die Länge war bei allen die gleiche und zwar 30 cm für jede Inductorhälfte. Das verwendete Messingblech hatte eine Dicke von 0,25 mm. Obwohl eine sichere Angabe über den Zusammenhang zwischen der Breite des Inductors und der beobachteten Wirkung nicht gemacht werden kann, da ja die verschiedene Menge des an der Löthstelle haftenden Zinns eine solche nicht zulässt, so kann man aus den Beobachtungen doch mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die verschieden breiten Elemente unter sonst gleichen Umständen auch ganz gleich wirken würden und dass ein Einfluss der Breite kaum vorhanden ist.[2])

---

1) P. Czermak, Centralzeitung für Optik u. Mechanik. 9. Jahrg. 88. Nr. 14. p. 157.

2) In neuerer Zeit habe ich neben den oben erwähnten drei Inductorenpaaren noch ein solches mit 1 cm Breite untersucht und die Thermoelemente der vier Inductoren mittelst gewöhnlicher Condensatorentladungen untereinander verglichen. Hierbei zeigte es sich, dass die durch Hertz'sche Schwingungen inducirte und vom Thermoelement angezeigte Energie der Quadratwurzel aus der Breite des Secundärinductors proportional ist.

3. Das Galvanometer.

Das benutzte Galvanometer ist ein Thomson'sches von Carpentier in Paris mit Rollen aus 0,8 mm dickem Drahte und 5,7 Ohm Widerstand bei 18°. Die Entfernung der Millimeterscala vom Spiegel betrug 1800 mm und die Schwingungsdauer der Galvanometernadel 12,4 Secunden. Ein einseitiger Ausschlag von 1 mm zeigte eine Stromstärke von $3{,}5 \times 10^{-9}$ Ampère an. Der gesammte Widerstand des Galvanometers der Thermoelemente und der Zuleitungsdrähte machte 10,3 aus.

4. Resultate.

Nachfolgend bezeichne ich mit D die Entfernung der Primär- von den Secundärinductoren, mit S das Standardelement, mit T das bewegliche Thermoelement und mit α den beobachteten Galvanometerausschlag. Bei allen Versuchen habe ich den Primärspiegel verwendet. Es sei ferner bemerkt, dass der Funkenstrom mittelst eines Schlüssels vom Beobachtungsstuhle erregt werden konnte. Als Beispiel führe ich in Tab. 1 eine Beobachtungsreihe an, welche unter folgenden Bedingungen gemacht wurde. T im Secundärspiegel. S 41 cm von der Mitte des austretenden Strahles und 19 cm vor der vorderen Begrenzungsebene des Primärspiegels. Die kleineren Primärinductoren, $D = 2{,}85$ cm. $T + S$ bedeutet, dass beide Elemente im gleichen Sinne, $T - S$, dass sie im entgegengesetzten Sinne wirkten. Es wurde immer S commutirt.

Tabelle 1.

$T + S$	$T - S$	$T : S$
α		
36,0	—	—
—	26,0	5,8
41,5	—	—
—	30,7	—
42,6	—	—

Die angeführte Beobachtungsreihe ist eine solche von mittlerer Qualität, was die Constanz und Grösse des Ausschlages anbelangt. In beiden Richtungen werden gewiss noch bedeutende Verbesserungen zu erreichen sein.

a) Die Energievertheilung senkrecht zur Mittellinie des austretenden Strahles. Die Anordnung ist aus Fig. 3 ersichtlich. $D = 1{,}25$ m, diesmal gezählt von den Primärinductoren bis zu dem mit o bezeichneten Punkte der in der Figur verzeichneten Scala; an dieser selbst sind die Entfernungen in Centimetern ausgedrückt und in der nachfolgenden Tab. 2 mit e bezeichnet. Bei diesen Beobachtungen wurde der Secundärspiegel nicht verwendet. Der Ausschlag α ist für $e=0$ gleich 1 gesetzt. Kl. P. I., Gr. P. I bedeutet, dass resp. das kleine oder das grosse Primärinductorenpaar verwendet wurde. Es sei noch bemerkt, dass der Primärspiegel nur für die kleineren Primärinductoren abgestimmt ist[1]), nicht aber für die grossen. Das Normalelement befand sich in einer Entfernung von 22 cm von der Mittellinie des Strahles.

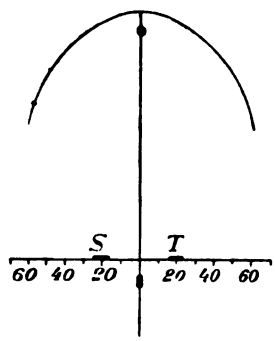


Fig. 3.

Tabelle 2.

e	Kl. P. I.	Gr. P. I.
	α	
0	1	1
15	1,05	0,87
30	0,67	0,56
45	0,37	0,49
60	0,17	0,45
75	0,12	0,26

Durch die Zahlen der angeführten Tabelle ist die concentrirende Wirkung des Primärspiegels deutlich ausgedrückt. Bei Anwendung der kleineren Primärinductoren ist eine Strecke von 15 cm nach jeder Seite der Mittellinie ziemlich homogen. Der Werth von α für $e = 15$ deutet ein kleines Maximum an. Bei allen diesen Versuchen ist jedoch zu beachten, dass in einem geschlossenen Locale Störungen durch die Umgebung wohl kaum zu vermeiden sind. Insbesondere bei Messungen ohne Secundärspiegel werden Beugungen und Reflexionen vielfach störend einwirken, sodass die obigen Zah-

1) Vgl. Hertz, Wied. Ann. **36.** p. 772. 1889.

len nur ein angenähertes Bild des Verlaufs der Energie darbieten.

b) Die Energievertheilung längs der Mittellinie des Strahles. Es wurden Versuche bei zwei verschiedenen Werthen von D mit und ohne Secundärspiegel, sowie mit den kleinen und grossen Primärinductoren gemacht. Tab. 3 bezieht sich auf die Versuche ohne Secundärspiegel, Tab. 4 auf jene mit Secundärspiegel, im letzteren Falle konnten die Entfernungen D natürlich bedeutend grösser genommen werden. $T:S$ bedeutet wieder das Verhältniss der von T und S angezeigten Energie. S befand sich 41 cm von der Mitte und 19 cm von der vorderen Begrenzungsfläche des Primärspiegels D entfernt. Der Ausschlag α für das kleinere D ist $= 1$ gesetzt.[1])

Tabelle 3.

(Ohne Secundärspiegel.)

D in m	Kl. P. I.		Gr. P. I.	
	$T:S$	α	$T:S$	α
1,25	3,26	1	1,93	1
2,85	0,80	0,245	0,60	0,311

Tabelle 4.

(Mit Secundärspiegel.)

D in m	Kl. P. I.		Gr. P. I.	
	$T:S$	α	$T:S$	α
2,85	5,6	1	1,61	1
6,72	1,8	0,321	0,44	0,272

Es liegen zu wenig Beobachtungen vor, um ein genaues Gesetz für die Energieabnahme längs der Mittellinie des Strahles aufzustellen, das kann man jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, dass die Energie weniger rasch als das Quadrat der Entfernung D abnimmt. Bei diesen Versuchen ist zu beachten, dass der Secundärspiegel auf das Normalelement zurückwirken kann, dass es also bei ver-

1) Ausführlichere Daten für den Fall „Kl. P. J. ohne Secundärspiegel" gibt die folgende Tabelle:

D in *m*	$T:S$	α	$\alpha \times D$
0,60	2,11	1	0,6
0,80	2,78	1,32	1,06
1,20	1,91	0,91	1,09
1,60	1,32	0,63	1,01
2,00	1,03	0,49	0,98
2,80	0,51	0,24	0,67

Die Abnahme geschieht eine Strecke hindurch proportional der Entfernung, dann wird sie viel grösser. Die Daten für $D = 0{,}6$ deuten auf eine Schwächung durch Interferenz.

schiedenem D kein Normalelement mehr ist. Ich hatte S wohl so aufgestellt, dass dieser störende Einfluss nicht gross sein konnte; um jedoch ein Urtheil zu gewinnen, ob und in welcher Höhe ein solcher Einfluss vorhanden sein könnte, habe ich bei einer anderen Versuchsreihe das Normalelement absichtlich so aufgestellt, dass genannter Einfluss voraussichtlich ziemlich gross ausfallen musste. Es wurde gefunden für die kleinen Primärinductoren:

$D = 2{,}85$ m	$T : S = 8{,}75$	$\alpha = 1$
$= 6{,}72$	$= 1{,}02$	$= 0{,}28$

und für die grossen Primärinductoren:

$D = 2{,}85$ m	$T : S = 1{,}36$	$\alpha = 1$
$= 6{,}72$	$= 0{,}30$	$= 0{,}22.$

Ein Vergleich der zuletzt angeführten α mit jenen der Tab. 4 zeigt, dass in der That eine Rückwirkung auf das Standardelement vorhanden sein kann; doch glaube ich, dass der Einfluss dieser Rückwirkung bei der früheren Aufstellung des Normalelementes die Beobachtungsfehler nicht übersteigt.

c) Die Verstärkungszahl des Secundärspiegels. Aus den Daten der Tabellen 3 und 4 berechnet sich diese Zahl, die ich mit K bezeichnen will, bei $D = 2{,}85$ m:

für die kleineren Primärinductoren	$K = 7{,}0$
„ „ grösseren „	$= 2{,}7.$

Die beiden Zahlen zeigen deutlich, dass die Spiegel nur den kleineren Inductoren angepasst sind.

V. *Ueber die Bestimmung des Ohm; von Gustav Wiedemann.*

(Hierzu Taf. II.)

(Fortsetzung von p. 256.)

5. Bestimmung des Ausschlags s_n des Magnetsystems im Galvanometer infolge der Inductionsstösse bei Umdrehung des Inductors. Bei der gewöhnlichen Anwendung der Multiplicationsmethode werden dem Magnetsystem bei dem jeweiligen Durchgang durch die Nulllage in abwechselnder Richtung so viele Anstösse ertheilt, bis die endliche Schwingungsweite s_∞ constant wird. Bei diesem Verfahren hat ein kleiner Fehler in der immerhin etwas schwierigen Bestimmung des logarithmischen Decrementes einen grossen Einfluss auf das Resultat.

Steigt z. B. die Differenz Δ der Briggischen Logarithmen zweier aufeinander folgenden Schwingungen von 0,0030 bis 0,0031, die der natürlichen Logarithmen λ von 0,00691 bis 0,00714, so ändert sich der Werth $e^{-\lambda}$ von 0,9931 bis 0,9928, also $1 - e^{-\lambda}$ im Verhältniss von 69 : 72, und im umgekehrten Verhältniss der aus den Versuchen abgeleitete Werth des Widerstandes W (vgl. die Formel p. 245). Aus diesem Grunde habe ich es vorgezogen, die Zahl der Inductionsstösse nur so weit zu vermehren, etwa bis auf 19 oder 20, dass die Ausschläge noch innerhalb der Grenzen der Scala fielen. Dabei wird auch der Uebelstand vermieden, dass bis zur Constanz der Ausschläge mindestens dreiviertel Stunden vergehen, wobei die Aufmerksamkeit der Beobachter am Fernrohr und Inductor ermüdet und sich auch die äusseren Versuchsbedingungen, die Ruhelage des Magnetsystems u. s. f., sehr bedeutend ändern können.

Bei nur zwanzig Stössen würde eine Aenderung der Differenz Δ von 0,0030 bis 0,0031 in dem Werth $(2 - e^{-n\lambda} - e^{-(n+1)\lambda})/(1 - e^{-\lambda})$ nur eine Aenderung im Verhältniss von 36,5 zu 36,6 hervorrufen, und dementsprechend auch in dem resultirenden Werth des Widerstandes.

Auf diese Weise war es möglich, eine grössere Anzahl einzelner Beobachtungsreihen auszuführen, bei denen die ersten Ausschläge abwechselnd nach entgegengesetzter Seite gerichtet waren.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungsresultate verzeichnet. Zunächst sind die Torsionsbeobachtungen aufgeführt, dann die bei den Schwingungen des Magnetsystems im Galvanometer bei geschlossenem Kreise beobachteten Elongationen und die daraus berechneten logarithmischen Decremente λ. Denselben schliessen sich die Bestimmungen der Schwingungsdauern T_g und T_i des Magnetsystems im Galvanometer und Inductor an. Auch sind an dieser Stelle die Ablesungen am Variometer aufgeführt. Endlich sind die Elongationen verzeichnet, welche das Magnetsystem nach den einzelnen Inductionsstössen erhielt, die beim Durchgang durch die Nulllage abwechselnd in entgegengesetzter Richtung darauf wirkten.

Diese Versuche sind ausgeführt, einmal indem Inductor und Galvanometer unter sich zu einem geschlossenen Kreise vereint waren, dann, als in den letzteren noch ein Siemens'scher Widerstandsetalon von 10 Quecksilbereinheiten eingeschaltet war.[1])

Neu gewundene Rollen.

Zahl der Umwindungen des Galvanometers und Inductors 804,
Fläche des Inductors . . . . . $F = 6\,319\,344$ qcm,
Drehungsmoment des Multiplicators . $G = 97{,}83411$,
Abstand der Scala vom Spiegel am Magnetsystem 432,12 cm.

Torsionsbeobachtungen.

	Stellung des Torsionskreises ψ	Scalentheil ψ_1		Stellung des Torsionskreises ψ	Scalentheil ψ_1
I.	0	603	II.	0	601,95
	− 58,8	496,70		+ 50	694,75
	−108,8	412,85		+100	785,2
	+ 61,2	715,9		− 50	509,52
	+111,2	806,4		−100	419,62

1) Wir geben hier wiederum nur die Resultate mit den neu gewundenen Rollen ausführlicher und verweisen aus dem schon angeführten Grunde wegen derer mit den älteren Rollen auf die Originalabhandlung.

Ist ζ der Torsionscoëfficient, so ergibt sich im Mittel

nach der ersten Reihe . . $1 + \zeta = 1{,}01229$
nach der zweiten Reihe . $= 1{,}01237$
im Mittel . . . . . $= 1{,}01233.$

Die Reihen I und II waren am Anfang und Ende der übrigen Beobachtungsreihen ausgeführt; der Torsionscoëfficient hatte sich also während derselben nicht merklich geändert.

Erste Reihe.

Gewichte 2 cm vom Ende des Stabes.

A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 595,62—597,32.

1142	53,2	1104,8	92,1
1134,1	61,4	1097,6	99,1
1126,7	69,1	1090,9	106,4
1119,4	77	1083,9	113,9
1112,1	84,6	1077,2	121

Daraus folgt: $\lambda = 0{,}007\,123\,7$ ($\log$ br $= 0{,}003\,093\,8$).

Schwingsdauer: $T_g = 55{,}44$ $T_i = 55{,}73$.

Aus den Angaben des Variometers folgt: $T_i^2/T_g^2 = 1{,}011\,105$, während die direct gefundenen Werthe $T_i^2/T_g^2 = 1{,}0102$ ergeben.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 599,25.		2. Nullpunkt 601,5.		3. Nullpunkt 602,5.	
657,1	482,2	660,1	485,1	543,9	719,1
773	367,2	776	370,1	428	834
888,8	253,9	890,2	257	313,8	947,6
1000	141,1	1003	144,5	201	1059,8
1112,2	29,6	1114,8	33	89	1171

Temperatur 5,65° C.

B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 603,0 — 603,8.

40	1162,1	79,1	1124,3
48	1154,2	87	1117
56	1146,6	94	1109,8
64	1139,2	101,2	1102,6
72	1131,8	108,6	1095,6

Daraus folgt: $\lambda = 0{,}007\,045\,2$ ($\log$ br $= 0{,}003\,059\,7$).

Die Schwingungsdauern sind die gleichen wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 603,6		2. Nullpunkt 603,5	
572,4	664	633,3	548,1
512,5	723,6	693,6	483,3
453,5	782,2	752,5	424,9
395	840,1	810,9	367,1
337,2	897,5	868,2	309,6
280,9	953,9	924,6	252,9

Temperatur 5,85° C.

Zweite Reihe.

Gewichte 1,5 cm vom Ende des Stabes.

A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 603,6 — 605,9.

1091,5	119,6	1058	155,1
1088,6	126,8	1051,4	162,1
1077,5	134	1045,1	169
1071	141,2	1039	176
1064,5	148,1	1032,8	182,1

Hieraus folgt: $\lambda = 0{,}007\,332\,7$ (log br = 0,003 184 5).

Schwingungsdauer: $T_g = 57{,}77$ $T_i = 58{,}09$.

Nach den Beobachtungen am Variometer ist: $T_i^2/T_g^2 = 1{,}01137$, während die direct gefundenen Werthe $T_i^2/T_g^2 = 1{,}0111$ ergeben.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullp. 606,5		2. Nullp. 607,8		3. Nullp. 610,6		4. Nullp. 610,4	
663	495,1	551,5	720,1	554,2	722,1	554	723
774,7	386,4	440,4	830,9	443	832,6	443,9	833,2
884,8	276,2	330,6	939,8	333,1	941,2	333,1	943
993	168,5	222,2	1048	224	1049,2	225	1050
1100,2	61,9	115	1154,9	117	1155,6	117,8	1156,5

Temperatur 5,90° C.

B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 607,3 — 607,8.

37,5	1173,2	77	1134,5
45,2	1165	85	1127
53,5	1157,1	92,6	1119,5
61,1	1149,6	100	1112,2
69	1141,9	107	1105,2

Daraus folgt: $\lambda = 0{,}007\,137\,8$ (log br = 0,003 099 9).

Die Schwingungsdauern sind die oben erwähnten, wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 610,9		2. Nullpunkt 610,6	
581,4	669,2	639,1	553
523,9	726,4	696,6	495,8
467	782,6	753,1	439
411	838,3	809,1	383,3
355,7	893	864,3	328,5
301	947,2	918,9	274

Temperatur 6,1° C.

Dritte Reihe.

Gewichte 1 cm vom Ende des Stabes.

A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 602,8—602,7

1171	39,1	1130,8	78,9
1162,2	47,6	1123	86,6
1154,4	56	1115,2	94
1146,2	63,8	1108	101,2
1138,2	71,2	1100,6	108,3

Daraus folgt:

$$\lambda = 0{,}007\,240\,1 \quad (\log \mathrm{br} = 0{,}003\,144\,3).$$

Schwingungsdauer:

$$T_g = 60{,}06, \quad T_i = 60{,}37.$$

Aus den Angaben des Variometers folgt $T_i^2/T_g^2 = 1{,}010095$, während die direct gefundenen Werthe $T_i^2/T_g^2 = 1{,}0103$ ergeben.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 607,3		2. Nullpunkt 607,3		3. Nullpunkt 607,7		4. Nullpunkt 608,1	
661	499,7	553,2	715,4	662,2	499,8	555	716
768,1	393,2	446,1	822	769,5	393	448	822,3
873,8	288	340,2	926,8	875,1	288	342,2	927,1
978	183,8	236	1030,4	979,6	184	238	1031,1
1081,5	81	132,7	1133	1082,8	81,2	134,1	1134,1
1183,4	—	29,8	—	1185	—	32	—

Temperatur 5,75° C.

B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 597,4—599,5

1114,3	84,2	1079,1	122
1107	92,8	1072,2	129
1100	99,9	1065,6	136
1093	107	1059	143
1086	114,8	1052,5	149,9

Daraus folgt: $\lambda = 0{,}007\,228\,5$ ($\log \mathrm{br} = 0{,}003\,139\,3$).

Die Schwingungsdauern sind die gleichen wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 600,8		2. Nullpunkt 605,5		3. Nullpunkt 608,0		4. Nullpunkt 608,3	
629,3	544,7	633,6	550	579,1	664,5	636,7	551,5
685,5	490	689,1	495,4	524	719,6	692	496,1
740,2	436	744,2	441,5	469,6	774	746,3	441,8
794,5	382,8	798,1	388,2	416	828	800,1	388
847,9	330,3	852,2	335,9	362,6	880,5	853	335
900,1	278	905,2	283,8	310,2	932,5	905,4	282,9
951,9	226,8	957	233	258,1	983,6	957	231,3

Vierte Reihe.

Gewichte am Ende des Stabes.

A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 597,6—599,3

1122,6	76,6	1083,8	116,3
1114,6	84,8	1076,6	124,2
1106,6	92,9	1069,2	132,1
1099	100,8	1062,1	139,9
1091,3	108,8	1055,2	146,9

Daraus folgt:

$\lambda = 0{,}007\,785\,5$ ($\log \mathrm{br} = 0{,}003\,381\,2$).

Schwingungsdauer:

$$T_g = 64{,}67, \quad T_i = 65{,}02.$$

Nach den Angaben des Variometers ist $T_i^2/T_g^2 = 1{,}01056$, während die directen Bestimmungen $T_i^2/T_g^2 = 1{,}0108$ ergeben.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 600		2. Nullpunkt 601,4		3. Nullpunkt 602,6		4. Nullpunkt 603,4	
549	701,3	652,2	500,9	552,5	703	654	502,5
449,6	800,1	752,1	402,9	452,9	801,8	753,2	403,9
351,8	898	850,1	305,3	355	899	851,2	306,3
255,5	994	947	209,2	258	995,1	947,9	210,3
160	1089,1	1042	114,2	162,2	1090	1043	115
66	1183	1136,2	20	67,9	1183,9	1137,6	20,6

Temperatur 5,90° C.

B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 601,8—601,6

25	1174	67,9	1131
34	1165,1	76	1123
43	1156,5	84	1115
51,6	1148	91,8	1107,2
59,8	1139,3	99,8	1099,8

Daraus folgt: $\lambda = 0{,}007\,627\,1$ ($\log \mathrm{br} = 0{,}003\,312\,4$).

Die Schwingungsdauern sind die gleichen wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 604,2		2. Nullpunkt 604,6	
578,8	656	631,1	552
527,1	707,1	682,8	501
476,4	757,2	733,1	450,4
426,8	807,1	783,2	401
377,2	856	832,5	352,1
328,9	904,3	881,2	303,9
280,9	951,6	929,1	256,3

Temperatur 5,90° C.

VII. Berechnung der Versuchsresultate.

1) Berechnung der Widerstände. Aus diesen Beobachtungen sind nach der Formel:

$$W = \frac{2\pi}{1+\zeta}\,\frac{T_g}{T_i^2}\,F.\,G.\,\frac{2-(e^{-n\lambda}+e^{-(n+1)\lambda})}{1-e^{-\lambda}}\cdot$$

$$\cdot\,\frac{1}{s_n - s_0\,(e^{-n\lambda}+e^{-(n+1)\lambda})}\,e^{-\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\pi}{\lambda}}$$

die Widerstände W der aus Inductor und Galvanometer mit und ohne Einschaltung von 10 S.-E. gebildeten Schliessungskreise zu berechnen. Dabei bedarf es indess noch mehrerer Correctionen.

Zunächst erfolgen die Inductionsstösse nicht, wie in obiger Rechnung vorausgesetzt ist, momentan beim Durchgang der Magnetnadel durch die Nulllage, sondern verlaufen während einer Zeit von etwa 2 Secunden. Es bezeichne v_0 die Geschwindigkeit, welche die Nadel bei einem Durchgang durch die Nulllage hat, γ die durch einen momentanen Stoss ihr in dieser Lage von neuem ertheilte Geschwindigkeit. Erfolgt dann der Inductionsstoss nicht momentan, sondern während einer die Zeit 2ϑ dauernden gleichförmigen Drehung des Inductors, so ist nach den gründlichen Berechnungen von Dorn[1]) die Geschwindigkeit, welche sie beim Durchgang durch die Nulllage haben müsste, um die gleiche Geschwindigkeit, wie hierdurch, zu erhalten:

$$V_0 = v_0 + \gamma\left\{1 - \frac{v_0}{v_0+\gamma}\frac{\pi^2}{2T^2}\vartheta^2 - \frac{v_0(v_0-\gamma)}{(v_0+\gamma)^2}\frac{\pi^2\lambda}{2T^3\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}\vartheta^3\right\} - \gamma\frac{\pi^2}{2T^2}\left(\frac{1}{4}-\frac{2}{\pi^2}\right)\vartheta^2,$$

wo T die Schwingungsdauer der Nadel ist.

Berechnet man aus den Ausschlägen x die Geschwindigkeiten v_0, welche die Nadel bei jedem Durchgang durch die Nulllage besitzt, nach der Formel:

$$v_0 = x\frac{\pi}{T}e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\pi}{\lambda}}$$

und danach den Zuwachs γ an Geschwindigkeit bei jedem Inductionsstoss, so lässt sich nach obiger Formel bestimmen, wie viel grösser die jeweilige Geschwindigkeit der Nadel gewesen wäre, wenn sie, wie bei der Aufstellung der Formel angenommen war, in der Nulllage von dem ganzen Inductionsstoss getroffen worden wäre. Der Factor sei Δ. So ist z. B. bei der Reihe 3 der zweiten Abtheilung der Beobachtungen (Gewichte 2 cm vom Ende) die Schwingungsdauer $T = 55{,}44$ Secunden und:

1) Dorn, Wied. Ann. 17. p. 654. 1882.

$10^9 v_0$ =	152 093	189 660	226 175	263 390	299 555	336 141	371 900
$10^6 \gamma$ =	37 344	37 567	36 515	37 215	36 165	36 586	35 759
$10^5 \Delta$ =	89	30	29	24	22	18	16

Analoge Resultate ergeben sich z. B. bei der Reihe 4 der zweiten Abtheilung (Gewichte am Ende), wo die Schwingungsdauer 64,67 Secunden ist:

$10^9 v_0$ =	13 966	16 736	19 398	22 106	24 713	27 439	29 988
$10^6 \gamma$ =	27 180	27 700	26 620	27 080	26 070	27 260	25 490
$10^5 \Delta$ =	18	5	16	14	15	10	8

Aehnliche Rechnungen wurden für die übrigen Reihen durchgeführt. Diese Correctionen sind freilich nur klein, sie sind indess doch in Rechnung gezogen worden.

Ferner ist eine geringe Correction für den Gang der Uhr anzubringen, welche während der Versuche pro Tag etwa um 16 Secunden vorging. Danach sind die Zeiten T_g und T_i durch $1{,}0_3185$ zu dividiren. Der Widerstand W wird in demselben Verhältniss grösser.

Ausserdem kann (abgesehen von der Dämpfung) die Geschwindigkeit der Nadel nicht direct dem Ausschlagswinkel α proportional gesetzt werden, sondern sie entspricht dem Werth $2 \sin \frac{1}{2}\alpha$. Infolge dessen erscheinen die direct aus den Ausschlägen berechneten Widerstände etwas zu klein. Indess ist auch diese Correction sehr klein; sie beträgt bei den grössten Ausschlägen nur 24/100000, ist aber auch bei den Berechnungen mit beachtet worden.[1])

Bei der Ableitung der oben erwähnten Formel wird ferner vorausgesetzt, dass jeder Inductionsstoss der Nadel einen gleichen Zuwachs an Geschwindigkeit nach der einen oder anderen Seite ertheilt und dieselbe während der Einwirkung der Inductionsstösse sonst keinen Antrieb erhält. Geht man daher von der Nulllage des Magnetsystems ($x_0 = 0$) aus, und gibt demselben in dieser Lage den ersten Inductionsstoss, so müssen unter obiger Voraussetzung die aus den Summen je zweier aufeinander folgenden Ausschläge $s_1 = x_1 - x_2$, $s_2 = -(x_2 - x_3) \ldots$. berechneten Widerstände W einander gleich sein. Dies trifft auch in der That bei den einzelnen Reihen sehr annähernd zu, abgesehen von den

1) Die Correction wegen Abweichung der Ebene des Galvanometerspiegels aus der Verticalebene ist völlig zu vernachlässigen.

ersten Werthen, bei denen die Ausschläge nur klein sind und deswegen geringe Ungenauigkeiten in der Ablesung schon sehr grosse Fehler in den Resultaten bedingen. Zuweilen beobachtet man dabei eine, freilich sehr geringe stetige Zu- oder Abnahme der Werthe W. Dies rührt davon her, dass einmal das Magnetsystem bei dem ersten Inductionsstoss nicht völlig in der Nulllage war; sodann, dass anfangs, bei dem Uebergang aus der Ruhe in die Bewegung, ein durch die Reibung der Coconfäden aneinander bedingter grösserer Widerstand zu überwinden ist, als nachdem die ein wenig aneinander haftenden Fasern voneinander gelöst worden sind. Endlich ändert sich durch den Einfluss des Erdmagnetismus die Nulllage des Magnetsystems während der Versuche im einen oder anderen Sinne. Indess ist letzterer Einfluss sehr gering, da nur an Tagen beobachtet wurde, an denen sich die Declination nur sehr langsam und regelmässig änderte.

Es erschien deshalb angezeigt, um diese, wenn auch sehr kleinen Fehler zu eliminiren, bei Entwickelung der Formel anzunehmen, das Magnetsystem habe gleich von vorn herein vor den Inductionsstössen eine bestimmte Geschwindigkeit C_0 erhalten, die in der p. 242 ff. erwähnten Weise einem Initialausschlag x_0 entspräche, und zu welcher sich dann die ihm durch die späteren Inductionsstösse neu ertheilten Geschwindigkeiten addirten.

Die hier erwähnten Einflüsse könnten einzeln in Rechnung gestellt und so der Werth x_0 abgeleitet werden. Immerhin haben indess die Beobachtungsfehler bei den ersten kleineren Elongationen einen relativ zu grossen Einfluss. Deshalb erschien es zweckmässiger, aus den späteren grösseren Elongationen jenen Werth x_0 zu berechnen.

Da die verschiedenen in einer Reihe beobachteten Werthe von s_n zu demselben Werth W führen müssen, lässt sich bei Einsetzung zweier derselben in die Gleichung der Werth x_0 der ersten Elongation ableiten, welcher dieser Bedingung entspricht. Die relative Grösse der hierbei verwertheten s_n, z. B. s_{10} oder s_{11} und s_5 vermindert bei diesem Verfahren die Störungen durch etwaige Beobachtungsfehler.

So ist in den folgenden Reihen x_0 berechnet und nach Substitution desselben in die Gleichung aus jedem einzelnen

Werth s_n der Widerstand W abgeleitet. Entsprechend den geringen Abweichungen der Werthe W untereinander, wie sie sich schon ohne diese Correctionen aus den aufeinander folgenden Beobachtungen von s_n in jeder einzelnen Reihe ergeben, sind die derartig berechneten Werthe x_0 nur wenig von den wirklich beobachteten ersten Ausschlägen verschieden.

Im Folgenden sind die aus den je letzten sechs Werthen s_n bei jeder Beobachtungsreihe resultirenden Werthe von W verzeichnet. Wegen der schon wiederholt hervorgehobenen grösseren Einflüsse zufälliger Fehler bei den kleineren Elongationen sind die aus diesen letzteren abgeleiteten Werthe als weniger zuverlässig nicht mit in Betracht gezogen.

Den Werthen W sind für jede Reihe die beobachteten und berechneten Werthe des ersten Ausschlages x_0 in Secunden beigefügt. Wie man sieht, sind diese Werthe nur bei einzelnen Reihen, bei welchen sich auch sonst in der Lage des Nullpunktes durch Aenderung der Richtung des Erdmagnetismus Abweichungen zeigten, voneinander verschieden, und dann auch meist unerheblich.

Bei der Ausführung der weitläufigen Rechnungen bin ich namentlich durch Hrn. Dr. Rudolf Overbeck mit grosser Hingebung und unermüdlicher Sorgfalt unterstützt worden; auch die Herren Carl, Cole und Dr. Wittstein haben sich an denselben betheiligt, wofür ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

Widerstände.
Drahtrollen mit je 804 Windungen.

a) Inductor und Multiplicator allein in der Schliessung.

Gewichte 2 cm vom Ende. Temperatur 5,65° C.

1.	10,0744	10,0861	10,0937	10,0904	10,0890	10,0903
2.	10,0753	10,0910	10,0968	10,0970	10,0669	10,0998
3.	10,0718	10,0785	10,0856	10,0920	10,0927	10,0966

Mittel $W_k = 10{,}0887$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.	3.
x_0 beob.	57,85	58,20	58,60
x_0 ber.	58,90	58,82	58,98

Gewichte 1,5 cm vom Ende. Temperatur 5,95° C.

1.	10,1028	10,0765	10,0831	10,0866	10,0886	10,0911
2.	10,0881	10,0912	10,0916	10,0879	10,0884	10,0904
3.	10,0954	10,1027	10,0875	10,0861	10,0907	10,0952
4.	10,0092	10,0818	10,0878	10,1021	10,1009	10,1028

Mittel $W_k = 10{,}0916$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.	3.	4.
x_0 beob.	56,50	56,50	56,40	56,40
x_0 ber	56,50	56,68	56,34	56,40

Gewichte 1 cm vom Ende. Temperatur 5,75° C.

1.	10,0893	10,0923	10,0958	10,0835	10,0843	10,0892
2.	10,0894	10,0926	10,0938	10,0941	10,0892	10,0893
3.	10,0804	10,0797	10,0782	10,0808	10,0867	10,0838
4.	10,0802	10,0871	10,0825	10,0757	10,0764	10,0802

Mittel $W_k = 10{,}0850$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.	3.	4.
x_0 beob.	53,30	54,10	54,50	53,10
x_0 ber.	54,23	53,60	54,50	53,56

Gewichte am Ende. Temperatur 5,90° C.

1.	10,0925	10,0931	10,0879	10,0842	10,0881	10,0871
2.	10,0815	10,0798	10,0856	10,0835	10,0807	10,0819
3.	10,0803	10,0702	10,0705	10,0688	10,0706	10,0718
4.	10,0810	10,0839	10,0788	10,0796	10,0772	10,0748

Mittel $W_k = 10{,}0809$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.	3.	4.
x_0 beob.	53,00	51,70	50,10	50,60
x_0 ber.	53,00	51,70	50,64	50,60

Gesammtmittel $W_k = 10{,}0864$ bei 5,82° C.

b) Inductor, Multiplicator und der Siemens'sche 10 Q.-E. Etalon in der Schliessung.

Gewichte 2 cm vom Ende. Temperatur 5,65° C.

1.	19,4666	19,4695	19,4594	19,4548	19,4756	19,4790
2.	19,4827	19,4887	19,4858	19,4734	19,4092	19,4827

Mittel $W_{k+s} = 19{,}4756$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.
x_0 beob.	30,70	30,50
x_0 ber.	30,78	30,38

Gewichte 1,5 cm vom Ende. Temperatur 5,90° C.

1.	19,4162	19,4554	19,4546	19,4652	19,4595	19,4642
2.	19,4704	19,4699	19,4793	19,4779	19,4765	19,4681

Mittel $W_{k+s} = 19{,}4666$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.
x_0 beob.	29,50	28,50
x_0 ber.	29,29	28,70

Gewichte 1 cm vom Ende. Temperatur 5,75° C.

1.	19,4476	19,4586	19,4557	19,4581	19,4696	19,4743
2.	19,4366	19,4538	19,4577	19,4415	19,4247	19,4302
3.	19,4901	19,4610	19,4504	19,4665	19,4648	19,4739
4.	19,4737	19,4582	19,4717	19,4664	19,4676	19,4688

Mittel $W_{k+s} = 19{,}4582$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.	3.	4.
x_0 beob.	28,50	28,10	28,90	28,40
x_0 ber.	28,62	27,53	28,73	28,75

Gewichte am Ende. Temperatur 5,95° C.

1.	19,5086	19,4816	19,4585	19,4563	19,4658	19,4608
2.	19,4240	19,4376	19,4348	19,4357	19,4309	19,4326

Mittel $W_{k+s} = 19{,}4523$.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1.	2.
x_0 beob.	25,40	26,50
x_0 ber.	26,02	26,63

Gesammtmittel $W_{k+s} = 19{,}4626$ bei 5,80° C.

Da bei diesen Reihen die Rollen des Inductors und Galvanometers sich in ihren normalen Stellungen befanden, bedarf es für eine etwaige Abweichung hiervon keiner Correction.

2) Endresultat. Hieraus lässt sich das Verhältniss der Widerstände W_k der aus Inductor und Multiplicator bestehenden Schliessung zu dem der 10 S.-E. direct ableiten.

Nach den Versuchen ist der Widerstand der Kette $W_k = 10{,}0864$ bei 5,82°, also wegen des Temperaturcoëfficienten des Kupferdrahtes (s. w. u.):

$$W_k = 10{,}0855 \text{ Ohm bei } 5{,}80°$$

und der Widerstand der gleichzeitig die 10 S.-E. enthaltenden Schliessung:

$W_{k+s} = 19{,}4626$ Ohm bei 5,80°,

woraus folgt der Widerstand W_s der 10 S.-E.

$W_s = 9{,}3771$ Ohm.

Nach den sehr sorgfältigen, unter gütiger Leitung des Hrn. Dr. O. Frölich im Laboratorium des Hrn. W. Siemens ausgeführten Bestimmungen ist die 10 S.-E. richtig bei 16,9° C., ihr Temperaturcoëfficient für 1° gleich $0{,}0_3301$. Danach ist der Widerstand derselben Einheit gleich

9,9667 Q.-E. bei 5,80°, also

1 Ohm = 1,06286 Q.-E.

Diese Bestimmung ist von vielen Nebenumständen frei, namentlich von dem Einfluss der Selbstinduction und des ziemlich grossen Temperaturcoëfficienten des Widerstandes des verwendeten Kupferdrahtes.

VIII. Prüfung der 10 S.-Einheit.

Die vorherige Ohmbestimmung ist unter Voraussetzung der Richtigkeit der verwendeten 10 S.-Einheit ausgeführt. Die Prüfung derselben konnte kaum anderswo mit vortrefflicheren Einrichtungen und mit grösserer Sorgfalt vorgenommen werden, als bei Hrn. W. Siemens. Dennoch habe ich der Vollständigkeit halber dieselbe noch einmal mit einer eigens dazu hergestellten Quecksilbereinheit verglichen.

Die hierzu verwendete Wheatstone'sche Brücke hat im wesentlichen die bereits in meiner Electricitätslehre Bd. I § 433 beschriebene Construction, bei welcher die Enden des Neusilbermessdrahtes durch einen 8 cm breiten, 1 cm dicken, an dem einen Ende durch einen schmalen Schlitz durchbrochenen Kupferstreifen miteinander verbunden sind. Neben dem Messdraht, einem 0,5 mm dicken, sorgfältig gezogenen Neusilberdraht trug ein auf Silber getheilter Millimetermaassstab von Pistor und Martins einen Schieber mit einem Nonius, welcher hundertel Millimeter abzulesen gestattete. An demselben war der durch eine Feder in die Höhe zu stellende Contact (vgl. l. c.) angebracht.

Die Verbindung mit den zu vergleichenden Widerständen geschah an dem einen Ende des Messdrahtes vermittelst

einer Vorrichtung, welche zugleich in einfacher Weise die Graduirung des Rheostaten gestattete.

A und E (Fig. 14) sind die Enden des Kupferstreifens und des einen dicken Kupferstückes, in welches das eine Ende des Messdrahtes eingeschraubt ist. Vor demselben ist ein durch isolirende Querwände in vier Abtheilungen getheilter, überall dick mit geschmolzenem Schellack überzogener Kasten B von trockenem Buchsbaumholz aufgestellt, welcher mit einem, über jeder Abtheilung von drei Löchern α bis μ durchbohrten Deckel bedeckt ist. In die Löcher ε und ζ senken sich zwei 6 mm dicke, von A und E kommende, amalgamirte Kupferbügel.

Zur Graduirung des Messdrahtes wird neben der Brücke eine zweite einfachere Brücke (Fig. 15) aufgestellt, welche nicht getheilt zu sein braucht und aus einem zwischen zwei Wirbeln auf einem Holzbrett aufgespannten Neusilberdraht bestehen kann, dessen Enden durch dicke angelöthete und amalgamirte Kupferbügel mit den Löchern λ und μ verbunden sind.[1]) Auf dem Neusilberdraht verschiebt sich eine Schneide C von Messing. Ausserdem sind an einem viereckigen Ebonitbrett B (Fig. 16) vier 6 mm dicke, unten amalgamirte Kupferfüsse l, m, n, o befestigt, welche in die in den Ecken eines Quadrats stehenden Löcher α, β, γ, δ hineinpassen. Die Füsse l und m sind oben durch ein dickes Kupferblech, n und o durch einen in einem Glase voll Terpentinöl befindlichen, zickzackförmig zusammengelegten, übersponnenen Neusilberdraht verbunden, dessen Widerstand etwa dem von 30—50 mm des Messdrahtes gleich ist. In die Löcher ι und $\varkappa$ werden zwei mit den Polen einer Säule verbundene, amalgamirte, dicke Kupferdrähte eingesetzt.

Als Säule diente bei diesen, wie bei den folgenden Bestimmungen eine kreisrunde Noë'sche Thermosäule von 20 Elementen, deren Mitte nur so schwach durch eine kleine Weingeistflamme erwärmt wurde, dass die Contactstellen höchstens die Temperatur von 60° C. erreichten.

Zuerst wurde in das Loch ϑ ein dicker amalgamirter

1) Bei den vorliegenden Versuchen wurde hierzu eine besser construirte Brücke verwendet. — Eine ähnliche Graduirungsmethode ist schon von Hrn. Carey Forster (Journ. of the Soc. of Telegr. Engineers 1872. Wied. Ann. 26. p. 289. 1885) verwendet worden.

Kupferstab eingesenkt, und dieser, sowie der Contact C mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden. Der Einsatz B war so gestellt, dass die Neusilberspirale zwischen γ und δ, der dicke Kupferbügel zwischen α und β lag; der Contact G der Messbrücke kann geöffnet bleiben. In den Schliessungskreis der Säule sowie in die das Galvanometer enthaltende Brückenleitung war ein Doppelschlüssel[1]) eingefügt, durch welchen zuerst der zweite, dann der erste dieser Zweige geschlossen wurde. Der Contact C der Hülfsbrücke wurde verstellt, bis die Nadel des Galvanometers bei der Schliessung auf Null stand. Dann wurde der Einsatz B um 180° gedreht, dass der Neusilberdraht zwischen α und β, der Kupferbügel zwischen γ und δ lag. Darauf wurde der Kupferstab aus ϑ entfernt, dafür aber der Contact G der Messbrücke mit dem Galvanometer verbunden und verschoben, bis dasselbe auf Null einstand. Der Widerstand des Stückes des Messdrahtes von G bis zum Ende E und der Zuleitung bis zu ϑ war dann dem des Neusilberdrahtes gleich. Wiederum wurde Einsatz B um 180° zurückgedreht, der Neusilberdraht dadurch zwischen γ und δ eingefügt und der Contact C der Hülfsbrücke bis zur Nullstellung des Galvanometers verschoben. Durch Drehen des Einsatzes B wurde darauf der Neusilberdraht zwischen α und β gebracht und durch Verstellen des Contactes G das Galvanometer wieder auf Null eingestellt u. s. f.

Bei der Verwendung der Brücke zur Vergleichung zweier Widerstände γ_1 und γ_2 (Fig. 14) wurde die Hülfsbrücke entfernt. Dann wurden die Enden derselben mit dicken, amalgamirten Kupferbügeln verbunden, deren eine amalgamirte Enden dicht nebeneinander in einen dick mit Schellack lackirten Holztrog D mit dreifach durchbohrtem Deckel voll Quecksilber eintauchten. Dicht neben dieselben wurde ein dritter amalgamirter Kupferbügel C eingesenkt, welcher mit dem Galvanometer in Verbindung stand. Die an den anderen Enden der Widerstände γ_1 und γ_2 befestigten Bügel tauchten in die Löcher λ und μ. In die Löcher $\varkappa$ und ι wurden die von der Thermosäule kommenden Leitungen ein-

1) Vgl. G. Wiedemann, Electricitätslehre 1. p. 643. Fig. 213.

gesetzt, zwischen α und β, sowie γ und δ, dicke Kupferbügel, welche an den Brettern B und B^2 (Fig. 17 und 18) befestigt waren und entweder direct α mit β und γ mit δ, oder gekreuzt α mit δ und β mit γ verbanden. Auch hier war in den von der Säule kommenden Theil der Leitung, sowie in die das Galvanometer enthaltende Brückenleitung der Doppelschlüssel eingesetzt, welcher beide schnell nacheinander schloss. Es war dies namentlich bei Einschaltung der Spiralen des Inductors und Galvanometers des grossen Apparates nöthig, um den Einfluss der Extraströme zu vermeiden.

Der Widerstand der dicken Kupferbügel an den Brettern B und B^2 (Fig. 17 u. 18) war vollständig zu vernachlässigen. Bei der grossen Constanz der Temperatur im Beobachtungslocal waren auch die störenden Einflüsse etwaiger Aenderungen derselben beseitigt. Die verwendeten Ströme waren so schwach und wurden immer nur so kurze Zeit geschlossen, dass ihre erwärmende Wirkung ebenfalls ohne jede Bedeutung war.

Der Quecksilberwiderstand, mit welchem mittelst dieses Apparates die 10 S.-E. verglichen wurde, bestand aus zwei 7,9 cm hohen und 4,2 cm weiten Glasflaschen (Fig. 19) mit eingeschliffenen Glasstöpseln, welche seitlich Tubuli trugen, in die eine sorgfältig calibrirte Capillarröhre eingeschliffen war. Der Stöpsel der einen Flasche B war nicht durchbrochen, der der anderen A trug ein Rohr mit einem Schliff, an welchen der Hals einer dickwandigen Retorte R angesetzt war. An das Rohr war seitlich ein anderes Rohr C mit einem Hahn angeschmolzen. In die Retorte wurde möglichst reines Quecksilber gefüllt, welches aus reinem käuflichen Quecksilber durch Auflösen in reiner Salpetersäure, Abdampfen der filtrirten Lösung, Erhitzen des Rückstandes bis zur Bildung von Quecksilberoxyd in einer offenen Schale und Destillation des letzteren aus schwer schmelzbaren Verbrennungsröhren erhalten war. Das durch ein Lederfiltrum hindurch gepresste Quecksilber wurde in einer Weinhold'schen Pumpe nochmals im Vacuum destillirt. Nach dem Einbringen in die Retorte wurde der Apparat BAR wiederholt während mehrerer Tage sorgfältigst evacuirt und mit Luft, welche durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet war, gefüllt. Dann wurde nach erneutem Evacuiren das

Quecksilber in der Retorte zum Sieden erhitzt und nachher das Vacuum noch mehrere Tage unter wiederholtem Auspumpen erhalten, um alle an den Glaswänden anhaftenden Spuren von Gas zu entfernen. Hierauf wurde die Retorte im Schliff um 180° gedreht und so das Quecksilber in den Apparat eingebracht. Nach dem Oeffnen der Hähne wurden die Stöpsel entfernt und dafür nur lose schliessende, oben in Glasröhren endende Stöpsel (Fig 20) eingesetzt, in welche 1 cm dicke Kupferstäbe eingekittet waren, die in dem Quecksilber der Gläser 0,2 cm dicke, 3,3 cm breite und 4 cm hohe, sehr sorgfältig amalgamirte Kupferplatten trugen. Dieselben verblieben nur während der Zeit der Messungen im Quecksilber. Die Kupferstäbe waren oben mit etwa 2 cm breiten Quecksilbernäpfen versehen, in welche 1 cm dicke, an den Enden sehr gut amalgamirte Kupferstangen mit ihrem einen Ende eingesenkt werden konnten, durch die die Verbindung mit den Löchern λ und μ, sowie D_1 und D_2 hergestellt wurde. Der ganze Apparat wurde in einen langen Trog voll Petroleum gestellt, welcher aussen durch Eis gekühlt werden konnte. Das Petroleum wurde beständig umgerührt.

Die Länge des Capillarrohres wurde bestimmt, indem über die abgerundeten Enden desselben zwei Messingröhren mit seitlichen Druckschrauben geschoben wurden, welche an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen Ringe zur Befestigung von Schlingen von Seidenschnüren trugen. Mittelst der einen derselben wurde die Röhre vertical aufgehängt, die andere durch ein Gewicht belastet. Die Länge wurde dann an einem Kathetometer aus der Werkstatt der Société Genevoise pour la construction d'appareils de précision abgelesen. Dieselbe betrug 106,398 cm bei 5,6° C. — Die Calibrirung des Rohres geschah mittelst einer Theilmaschine von Lingke in Freiburg in bekannter Weise durch Messung der Länge eines in demselben verschobenen Quecksilberfadens. Die Abweichungen von der Cylinderform waren relativ nicht erheblich.

Zur Bestimmung des Volumens der Röhre wurde das eine Glasgefäss (Fig. 19) von derselben über einer Porzellanschale abgezogen und während des Ausflusses des Quecksilbers aus der Röhre das freie Ende mittelst einer mit

einem dünnen Kautschuküberzug bedeckten, gegengedrückten Eisenplatte geschlossen. Dann wurde das eben geschlossene Ende nach unten gesenkt, das zweite Quecksilbergefäss entfernt und das andere Ende der Röhre in gleicher Weise geschlossen. Nach Abstreifung aller etwa noch seitlich haftender Quecksilbertröpfchen wurde die Röhre über einem Platintiegel geöffnet und sämmtliches Quecksilber hinausgelassen. Das Gewicht wurde nach der Borda'schen Methode mit Hülfe eines Normalgewichtssatzes von Platin ermittelt. Nach den erforderlichen Correctionen für den Gewichtsverlust in der Luft war das Gewicht bei 22° C. gleich 9,6928 g, das Volumen bei derselben Temperatur gleich 0,715 693 ccm. Mit Berücksichtigung des (cubischen) Ausdehnungscoëfficienten des Glases ($0{,}0_424$), ist das Volumen bei 1,0° C. (bei welcher Temperatur die Vergleichung des Widerstandes vorgenommen wurde) gleich

0,715 333 ccm,

der mittlere Querschnitt gleich

0,672 318 qmm,

und der für diese Dimensionen und für die Temperatur des Quecksilbers gleich 0° berechnete Widerstand in Quecksilber-Einheiten gleich 1,58225, wobei zunächst die Röhre als cylindrisch angenommen ist.

Mit Berücksichtigung der Calibrirung der Röhre wurde dieselbe in eine Anzahl (10) Abtheilungen von der Form abgestumpfter Kegel getheilt, welche sich aus der graphischen Verzeichnung der Länge der Röhre als Abscissenaxe und der Radien der einzelnen Stellen als Ordinaten ergeben hatten. Der Widerstand der abgestumpften Kegel wurde einzeln berechnet und summirt. Dadurch erhöht sich der Gesammtwiderstand der Röhre auf 1,582 600 Q.-E. bei 0°.

Hierzu kommt noch der Widerstand an den Ein- und Austrittsstellen von der Röhre zu den Zuleitungsgefässen, welcher nach Lord Rayleigh gleich dem einer Quecksilbersäule vom Querschnitt der Röhre und einer Länge gleich 0,82 ihres Radius gesetzt werden kann. Danach wird der Widerstand bei 0° gleich 1,58368. Mit Berücksichtigung des

Temperaturcoëfficienten des Widerstandes des Quecksilbers, $0{,}0_6869$ nach Lenz, wird der Widerstand bei 1,00° gleich

1,58506 Q.-E.

Bei der Vergleichung dieses Normalwiderstandes W_n mit dem W_1 einer Siemens'schen (1) Einheit ergab sich im Mittel aus vielen Versuchen, welche um nicht mehr als 0,1 mm bei den einzelnen Einstellungen voneinander abwichen, während die Temperatur der Siemens'schen Einheit 5,60° C. betrug:

	uncorrigirt:	corrigirt:
$W_n : W_1$	691,20 : 435,10	1100,08 : 691,60

also: $W_1 = 0{,}996\,423$ Q.-E.

Nach den Bestimmungen im Laboratorium des Hrn. Siemens ist die 1 S.-E. richtig bei 15,5°, der Temperaturcoëfficient $0{,}0_3340$. Danach berechnet sich der Widerstand bei 5,6° zu 0,996 651.

Die Differenz zwischen dem direct bestimmten und aus den letzterwähnten Versuchen hervorgehenden Widerstand beträgt also nur $0{,}0_32$, war also jedenfalls weit ausserhalb der von der Pariser Conferenz verlangten Genauigkeit (1/1000).

Mit der so geprüften 1 S.-E. wurde der bei den Hauptversuchen verwendete 10 S.-Etalon verglichen, indem erst die 1 S.-E. (I) mit einer etwa aus dem Jahre 1860 stammenden alten 1 S.-E. (I_a) (in schwarzer Holzbüchse), dann der Widerstand beider, durch tiefe Quecksilbernäpfe hintereinander verbundenen Einheiten mit denen zweier, aus übersponnenem und in zwei Hälften übereinander gelegten Neusilberdraht hergestellten Etalons II_a und II_b von annähernd 2 Q.-E. Widerstand in Vergleich gestellt wurde. Die hintereinander combinirten Etalons $I + II_a + II_b$ wurden mit zwei ebenso hergestellten, nahe 5 Q.-E. entsprechenden Etalons V_a und V_b verglichen, und letztere hintereinander verbunden mit dem 10 S.-Etalon. Ausserdem wurden mannigfache Zwischenvergleichungen der verschiedenartig combinirten Etalons, z. B. II_a mit II_b, V_a mit V_b vorgenommen, welche die directen Bestimmungen vollkommen bestätigten. Alle Versuche wurden bei 9,91° C. angestellt. Wir führen nur die directen Vergleichungen an, bei denen jede Zahl das Mittel aus vier Einzelbestimmungen ist, die je nur um 0,1 mm unter sich

abwichen. Der Messdraht ist ein anderer, als bei den früheren Versuchen.

1. Vergleichung der Siemens'schen (1) Einheit I mit der alten Einheit I_a:

	uncorrigirt	corrigirt	
$I_a : I$	564,46 : 564,16	566,11 : 565,81	$I_a = 1{,}0_3 53\ I.$

2. Vergleichung des Etalons II_a mit $I + I_a$:

	uncorrigirt	corrigirt	
$II_a : (I + I_a)$	566,15 : 562,36	567,80 : 564,01	$II_a = 2{,}01397\ I.$

3. Vergleichung des Etalons II_b mit $I + I_a$:

	uncorrigirt	corrigirt	
$II_b : (I + I_a)$	567,76 : 560,75	569,41 : 562,35	$II_b = 2{,}02565\ I.$

4. Vergleichung des Etalons V_a mit $I + II_a + II_b$:

	uncorrigirt	corrigirt	
$V_a : (I + II_a + II_b)$	558,18 : 570,50	559,78 : 572,15	$V_a = 4{,}98066\ I.$

5. Vergleichung des Etalons V_b mit $I + II_a + II_b$:

	uncorrigirt	corrigirt	
$V_b : (I + II_a + II_b)$	565,23 : 563,60	566,88 : 565,25	$V_b = 5{,}05415\ I.$

6. Vergleichung des 10 S.-Etalons mit $V_a + V_b$:

	uncorrigirt	corrigirt	
10 S. : $(V_a + V_b)$	564,87 : 563,90	566,52 : 565,55	10 S.-E. $= 1{,}0_3 20\ I$ bei 9,90° C.

Die nach der Bestimmung im Siemens'schen Laboratorium bei 15,5° richtige I S.-E. hat den Temperaturcoëfficienten $0{,}0_3 340$. Danach berechnet sich der Widerstand bei 9,90° C. gleich 0,99757 Q.-E. Infolge davon wird der Widerstand der 10 S.-E., deren Temperaturcoëfficient nach den oben erwähnten Bestimmungen gleich $0{,}0_3 301$ ist, bei 16,9°, bei welcher Temperatur er nach ebendenselben richtig sein soll, gleich

10,0011.

Die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend.[1])

---

1) Nach diesen Bestimmungen hatte sich die alte Siemens'sche Einheit während etwa 21 Jahren nur um 0,002 ihres Werthes geändert.

IX. Vergleichung der 10 S.-E. mit der aus Inductor und Multiplicator bestehenden Schliessung mittelst der Wheatstone'schen Brücke.

Zu dieser Vergleichung bedurfte es noch der Bestimmung des Temperaturcoëfficienten des auf die Rollen gewundenen Kupferdrahtes. Zwei etwa 10 m lange Stücke r_1 und r_2 des Drahtes wurden sorgfältig mit Schellackfirniss überzogen und in hin- und hergehenden Windungen in zwei mit Petroleum gefüllte Glaskästen von 50 cm Länge, 6 cm Breite und 15 cm Höhe gelegt. Ihre einen Enden wurden durch dicke Kupferbügel mit den Löchern λ und μ, ihre anderen Enden durch ebenso dicke Bügel mit den Löchern D_1 und D_2 (Fig. 14) verbunden.

Der eine Kasten mit dem Drahtstück r_1 blieb auf der Temperatur der Umgebung, der andere war auf 35° erwärmt und erkaltete unter beständigem Umrühren des Petroleums sehr langsam.

So ergab sich u. A. das Verhältniss $r_1 : r_2$ der Widerstände:

Temperatur		r_1/r_2	r_1/r_2
r_1	r_2	uncorrigirt	corrigirt
4,20	31,5	535,25 : 590,50	532,35 : 587,60
4,40	29,25	538,45 : 589,20	535,55 : 586,30
4,60	27,55	539,60 : 586,90	536,70 : 584,00
5,05	19,70	548,75 : 577,85	545,85 : 574,95
5,21	18,20	550,40 : 577,50	547,50 : 574,60

Die uncorrigirten Werthe von r_1 und r_2 entsprechen den directen Ablesungen, die corrigirten den Resultaten nach der Correction derselben infolge der Graduirung der Rheostaten.

Hieraus und aus anderen wiederholten Bestimmungen ergibt sich die Zunahme des Widerstandes des Kupferdrahtes für 1° C. gleich 0,00429.

Schliesslich wurde der Widerstand der aus Inductor und Multiplicator bestehenden Kette mit dem des 10 S.-Etalons verglichen, indem dieselben an Stelle der Widerstände γ_1 und γ_2 Fig. 14 in den Brückenapparat eingeschaltet wurden. Die Schliessung der Leitungen durch den Doppelschlüssel durfte nicht allzu schnell geschehen, damit vor der endlichen

Verbindung mit dem Galvanometer die Extraströme in den Spiralen abgelaufen waren.

Auch wurde die Rolle des Inductors so gedreht, dass durch die vereinte Wirkung des Stromes in ihr und in der Multiplicatorrolle der Magnetspiegel des Galvanometers nicht abgelenkt wurde.

Von den wiederholten Vergleichungen dieser Art, welche alle bis auf 1/5000 miteinander übereinstimmende Resultate gaben, erwähne ich beispielsweise nur die folgenden Verhältnisse des Widerstandes der 10 S.-E. zum Widerstand der Kette direct beobachtet:

$$r_1 : r_2 = 544{,}00 : 584{,}975$$

bei 5,95° C., welches Verhältniss bei der Correction in Folge der Graduirung des Messdrahtes sich umwandelt in:

$$r_{1(c)} : r_{2(c)} = 541{,}10 : 582{,}075.$$

Der Widerstand der Kette war gefunden gleich 10,0864 bei 5,82°, also mit Berücksichtigung des Temperaturcoefficienten des Kupferdrahtes gleich 10,0919 bei 5,95°. Der Widerstand der 10 S.-E. ist bei 5,95° gleich 0,96715 S.-E.; also verhält sich:

$$10{,}0919\ \Omega : 9{,}96715\ \text{S.-E.} = 582{,}075 : 541{,}10.$$

Demnach ist:

1 Ohm = 1,06243 Quecksilbereinheiten.

Das Mittel aus dieser Bestimmung und der p. 438 angebenen (1 Ohm = 1,06286 Q.-E.) ist demnach:

1 Ohm = 1,06265 m/qmm Hg von 0°.[1])

---

1) Von den mit den älteren Rollen erhaltenen Resultaten führen wir hier nur zwei ohne und zwei mit Einschaltung der 10 S.-E. erhaltene, zum Theil nicht in der früheren Abhandlnng erwähnte Beobachtungsreihen an, welche unmittelbar hintereinander bei einer fast gleichen Temperatur von 6° C. (in nächster Nähe des Inductors und Multiplicators) angestellt waren.

Abstand der Scala vom Spiegel nach der Correction wegen der Dicke des Spiegels und des Deckglases 432,627 cm.

a) Inductor und Multiplicator allein in der Schliessung, Gewichte 20 cm vom Ende, Temperatur 5,80—6,20, im Mittel 6° C.

Torsionsbeobachtungen:

Stellung des Torsionskreises	ψ	−40	− 90	+ 50	+ 90
Scalentheil	φ	−86,5	−192,8	+107,4	+193,8.

Hieraus und aus weiteren Beobachtungen folgt: $1 + \zeta = 1{,}01455$.

Schwingungsbeobachtungen: Nullpunkt 597,8—598,5.

Elongationen:

62	68,9	76,2	84	90,8	98,6	106	112,9	120
1141	1133,5	1126,2	1118,8	1111,3	1104,2	1097,2	1090,2	1083,5.

Daraus folgt: $\lambda = 0{,}007\,108\,3$ ($\log br = 0{,}003\,080\,7$).

Schwingungsdauer: $T_g = 54{,}96''$, $T_i = 55{,}28''$.

Inductionsbeobachtungen:

0 = 397,8		0 = 601,9		0 = 598,3		0 = 601,3	
541	714	659,8	483,9	540,1	714,2	661,1	484
425	830,2	775,2	369,7	424,6	829,1	773	369,9
312	943,9	889,6	256,6	311	942,6	889,8	266,9
199,4	1056	1002,2	144	198,2	1054,9	1002,2	144,8
87,3	1167,5	1113,5	33	86	1165,9	1113,8	33,6

Daraus folgen die Widerstände:

1.	9,88176	9,88666	9,89818	9,89286	9,89051	9,88976
2.	—	9,89089	9,88989	9,87516	9,88456	9,89142
3.	9,89680	9,93158	9,92702	9,92153	9,92116	9,92679
4.	9,91133	9,91625	9,91966	9,91973	9,91496	9,91876

Mittel W_k 9,90301.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1	2	3	4
x_0 beob.	56,80	57,90	58,20	59,80
x_0 ber.	57,58	57,65	58,78	58,95.

b) Inductor, Multiplicator und 10 S.-E. im Schliessungskreise, Gewicht 20 mm am Ende, Temperatur im Mittel 6° C.

Schwingungsbeobachtungen: Nullpunkt 604,6—603,6.

Elongationen:

1158	1150,7	1143	1135,2	1128	1120	1113	1106,6	1998,6	1091,6
54,9	62,1	70	77	84,1	91,1	98,9	105,7	113	119,4

Daraus folgt: $\lambda = 0{,}0069906$ ($\log br = 0{,}0030360$).

Schwingungsdauer: $T_g = 54{,}96$ Sec., $T_i = 55{,}28$ Sec).

Inductionsbeobachtungen:

1.	19,2809	19,2883	19,2932	19,2865	19,2912	19,2732
2.	19,2858	19,2809	19,2796	19,2885	19,2787	19,2729

Mittel W_{k+s} 19,2826.

Die Werthe x_0 sind:

Reihe	1	2
x_0 beob.	29,15	29,95
x_0 ber.	29,15	29,95.

Bei diesen Reihen mit den früheren Windungen ist ausser den sonstigen Correcturen noch eine solche für die nicht ganz richtige Orientirung der Rollen gegen den magnetischen Meridian eingeführt. Die Abweichung von der Normalstellung betrug für den Inductor 1° 23′, für den Multiplicator 2° 0′ 16″ (vgl. d. frühere Abhandlung). Bei den im

Text angeführten neueren Reihen waren beide Rollen richtig eingestellt. Der Widerstand der 10 S.-E. beträgt bei 6° C. 9,9674 Q.-E. Nach Abzug des Widerstandes W_k der aus Inductor und Multiplicator bestehenden Schliessung von dem Widerstand W_{k+s} derselben Schliessung mit Einschluss der 10 S.-E. ist der Widerstand der S.-E. bei 6°:

$$W_s = 19{,}2826 - 9{,}9030 = 0{,}3796\ \Omega.$$

Demnach ist:

1 Ohm = 1,06267 Quecksilbereinheiten.

Bei Vergleichung mittelst der Wheatstone'schen Brücke verhielt sich bei 5,95° der Widerstand des 10 S.-Etalons zum Widerstand der Kette nach der Graduirung des Messdrahtes:

$$W_s : W_k = 544{,}05 : 574{,}10.$$

Der Widerstand des 10 S.-Etalons ist aber bei 5,95° gleich 9,9672 Q.-E., der der Kette in Berücksichtigung des Temperaturcoëfficienten des Kupferdrahtes gleich 9,90087 Ω, also ist:

1 Ohm = 1,06229 Quecksilbereinheiten.

Im Mittel ist also hiernach:

1 Ohm = 1,06248 Quecksilbereinheiten,

ein Werth, welcher mit dem durch die Reihen mit den neugewundenen Rollen erhaltenen 1,06265 gut übereinstimmt.

Leipzig, im Januar 1891.

VI. *Beobachtungen über Electrolyse; von Ferdinand Braun.*

(Aus den Sitzungsber. der Kgl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin vom 20. Nov. 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Erste Mittheilung.)

1. Im Verfolg von Versuchen, deren Deutung auf Schwierigkeiten führte, kam mir eine Beobachtung in Erinnerung, welche Grotthuss ganz gelegentlich gemacht und in Gilbert's Annalen[1]) vom Jahre 1819 beschrieben hat. Das Wesentliche seiner Erfahrung ist das Folgende: Grotthuss hatte in der Absicht, Jodwasserstoff zu bereiten, eine unten zugeschmolzene, ziemlich dicke Glasröhre mit einer alkoholischen Jodlösung gefüllt und mit ihrem unteren geschlossenen Ende in ein Kelchglas voll Wasser gestellt. Die Pole einer 100paarigen Volta'schen Batterie tauchten je in eine der beiden Flüssigkeiten, und beide sollten später durch angefeuchtete Asbestfäden leitend verbunden werden. Nach einigen Stunden bemerkte er, dass in der Jodlösung schon Wirkung stattgefunden hatte, ohne dass die Communication gemacht war. Bei näherer Untersuchung fand sich ein sehr feiner Riss am unteren Ende der Röhre, „durch den aber ohne Mitwirkung des Galvanismus die Flüssigkeit nicht herauszudringen vermochte".

„Er reinigte nun", um mit seinen eigenen Worten fortzufahren, „den Apparat, füllte die Röhre und das Kelchglas zum Theil mit einer Auflösung von Silbersalpeterkrystallen in Wasser, und stellte die Röhre, wie vorher, in das Kelchglas. Als darauf der positive Pol mit der Flüssigkeit des Kelchglases und der negative Pol mit der Flüssigkeit der Röhre in Verbindung gesetzt wurde, bemerkte er Folgendes. Am positiven Pol bildete sich graphitfarbiges Silber-Hyperoxyd, welches sich fest und in krystallinischer tetraedrischer Gestalt am Platindraht anlegte. Am äusseren Riss der Röhre schlug sich reines, sehr weisses blätterförmiges Silber

1) Grotthuss, Gilbert's Ann. 61. p. 65 ff. 1819.

metallisch nieder. Der innere Riss gab nur Gas, das ohne Zweifel Sauerstoffgas war, und der negative Pol (gleichfalls Platindraht) hatte sich, so wie der äussere Riss, mit metallischem, dendritisch geordnetem Silber belegt". Grotthuss schliesst aus dem Versuch, dass „diese höchst dünne, zwischen den Glasflächen eingepresste Wasserschicht sich wie ein fester Leiter, oder vielmehr wie ein edles Metall verhalte".

Wenn aber, wie nach den Angaben des Verfassers zu vermuthen ist, trotz der Reinigung in dem feinen Riss Jodlösung blieb, so wird sich in dem Spalt ein Niederschlag von Jodsilber gebildet haben. Jodsilber leitet bekanntlich die Electricität, und zwar electrolytisch. Wenn nun die aus der Lösung dem Jodsilber zugeführten Ionen sich vollständig mit denen des Jodsilbers austauschten, so könnte höchstens eine Verschiebung der ganzen Jodsilberschicht eintreten. Findet aber — und das ist ja fast die Regel — der Austausch nicht vollständig statt, so lässt sich eine Abscheidung von Silber wohl denken. Ist aber eine kleine Menge Metall entstanden, so ist auch ein Weiterwachsen desselben erklärlich. Es braucht an der einen Seite des Silbers nur eine dünne Schicht des metallisch leitenden Superoxydes zu entstehen, so kann sich von ihm aus Sauerstoff entwickeln, während an der anderen Seite sich neues Metall ansetzt. Diese Sauerstoffentwickelung beobachtete auch Grotthuss thatsächlich an den zu Anfang des Versuches gebildeten Superoxydschichten der Platinanode.

2. Ich möchte glauben, dass die Grotthuss'sche Beobachtung meist in dieser Weise gedeutet worden sei. Wenigstens habe ich sie früher so aufgefasst. Es schien mir aber jetzt wahrscheinlich, dass der Versuch auch unter reinen Bedingungen gelingen möchte. Als ich in die etwa 1 mm starke Wand eines unten zugeschmolzenen Glasröhrchens einen feinen Riss gemacht, das Röhrchen innen und aussen mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Silbernitrat umgeben und den Strom von fünf Accumulatoren in der Richtung von aussen nach innen etwa eine Stunde lang hatte hindurchfliessen lassen, fand ich thatsächlich auf der äusseren Seite den Riss mit fest anhaftenden Silberstückchen umgeben, während innen ein continuirlicher Strom von

feinen Gasbläschen aufstieg. Die Nadel eines in den Stromkreis eingeschalteten Multiplicators war dabei in fortwährenden Schwankungen begriffen.

3. Silbersalze werden, namentlich im Licht, leicht durch organische Substanzen reducirt. Eine, selbst dem bewaffneten Auge vielleicht unsichtbare Quantität metallischen Silbers, die sich im oder am Spalt abgeschieden hat, kann, ja muss sogar nach dem oben mitgetheilten Verhalten des Silbers weiter wachsen. Die Beobachtung hätte daher, eine solche Anregung zur Metallbildung zugegeben, kein weiteres Interesse. Ist die Metallabscheidung aber nicht durch diese Eigenschaft der Silbersalze bedingt, so wird man annehmen müssen, dass die Erscheinung allgemeiner Natur sei. Die Versuche, welche ich in der damit gegebenen Richtung anstellte, schienen aber diese Auffassung nicht zu unterstützen. Eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol zeigte nicht das Verhalten des Silbernitrats. Da die Natur der Säure möglicherweise eine Bedeutung haben könnte, so wurde Kupfernitrat versucht, gleichfalls ohne Erfolg. Ebensowenig zeigte sich eine Wirkung bei Salpetersäure und Chlorkaliumlösung. Als der Lösung von Silbernitrat etwas Salpetersäure zugefügt wurde, in der Absicht, die freiwillige Reduction zu verhindern, war auch keine electrische Wirkung mehr zu beobachten. Natürlich rechnete man dabei nicht auf ein Ausfallen von Metall, sondern auf das Sichtbarwerden einer Gasentwickelung durch secundäre Umsetzung. Das negative Ion schien danach nicht frei zu werden, wenn nicht gleichzeitig das positive sich metallisch ausscheiden konnte, was gegen unsere sonstigen electrolytischen Erfahrungen geht. Auch aus einer gesättigten, aber nicht angesäuerten Lösung von Silbersulfat schied sich kein Metall aus.

4. Schwefelsaures Silber löst sich nur zu etwa 1 Proc. in Wasser. Es könnte die Concentration von Einfluss sein. In der That, als ich eine verdünntere Lösung von Silbernitrat dem Versuch unterwarf, schieden 12 Accumulatoren in 2 Stunden keine bemerkbare Silbermenge aus. Mit dem Strom von 20 Elementen war aber sofort die Wirkung wieder da. Demnach scheint es, als ob jeder Concentration eine gewisse Stromstärke zugehöre, unterhalb deren keine Zersetzung eintritt.

5. Ehe man aber darauf näher einging, schien es mir förderlicher, unter Benutzung der gewonnenen Erfahrung weitere Metallsalze zu prüfen. Ich griff zunächst nach den Salzen des dem Silber chemisch analogen Bleies. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Bleiacetat gab in der That bei mehreren Versuchen deutliche Schüppchen von Blei, welche aber bald abfielen, sodass eine irgend auffällige Krystallisation nicht zu erreichen war. Sie schienen mir vom Spalt weggestossen zu werden, als ob sich zuerst eine Verbindung gebildet hätte, welche wieder von selber zerfällt.

6. Silber und Blei bilden metallisch leitende Superoxyde; beide absorbiren auch in beträchtlicher Menge Wasserstoff. Erwägungen, die ich hier bei Seite lasse, legten den Gedanken nahe, dass Metalle, welche die eine oder andere Eigenschaft besitzen, ausschliesslich oder wenigstens besonders stark die gesuchte Erscheinung zeigen möchten. Aber weder Wismuthchlorid, noch Wismuth in alkalisch weinsaurer Lösung, welche die bekannten prachtvollen Superoxydschichten bildet[1]), ergaben ein Resultat. Auch das hierher gehörige Mangansulfat wurde vergeblich versucht. Die Fähigkeit, Superoxyde zu bilden, scheint daher nicht maassgebend zu sein. — Aber die Eigenschaft Wasserstoff zu absorbiren? In der That, als eine gesättigte Lösung von Palladiumnitrat verwendet wurde, bedeckten bald eine Menge spiessförmiger Krystalle den Spalt. Palladiumnitrat ist ein Körper, welcher auch in gesättigter Lösung einer lange Zeit fortschreitenden Spaltung in basisches Salz unterliegt. Die Wände von Glasgefässen, in denen eine solche Lösung steht, bedecken sich bald mit einer glänzenden Haut, deren Aussehen den Verdacht eines metallischen Ueberzuges nahelegt, und somit will der Versuch nichts beweisen. — Goldchlorid, eine stabilere Verbindung, zeigte in etwa fünfprocentiger Lösung nach kurzer Zeit auf der einen Seite des Spaltes Wülste von metallischem Gold, während auf der anderen Seite Gasblasen aufstiegen. Durchsetzte der Spalt das vertical gestellte Röhrchen theilweise in horizontaler Richtung, so konnte man den Spalt durch Zug am Röhrchen erweitern, ohne dass die

1) Wernicke, Pogg. Ann. **139.** p. 132ff. 1870; **141.** p. 109ff. 1870.

Gasentwickelung aufhörte. Bei Zusammendrücken schien sie stärker zu werden: Der Verdacht, dass Wasserstoff, der von der Kathode aus in die Lösung gelangt, zuerst chemisch Gold niederschlage, war aber zu nahe gelegen, als dass der Versuch beweiskräftig erschien. Dieser Verdacht wurde noch dringender, als in einer zehnprocentigen Lösung des viel weniger leicht reducirbaren Platinchlorides keine Metallfällung am Spalt beobachtet wurde. Dies schien auch gegen einen Zusammenhang mit dem Vermögen, Wasserstoff zu occludiren, zu sprechen. Aber die Concentration oder die Stromstärke konnte nicht passend gewesen sein. Ich ging daher weiter: eine gesättigte Lösung des sehr leicht löslichen Cobaltnitrates gab wirklich nach längerem Stromdurchgang auf der einen Spaltseite warzenförmige, sehr feste Bröckchen metallischen Cobalts. Mit diesem Resultat schienen mir zum ersten Male alle Bedenken, welche ich gegen die anderen Versuche hatte, beseitigt. Aber die Lösung ist so wenig durchsichtig, dass man den Vorgang nicht verfolgen kann. — Mit Nickelsulfat, Nickelammonsulfat und mit Lösungen des sehr leicht löslichen Nickelchlorürs konnte ich keine Metallabscheidung erzielen. — Diese Verschiedenheit von Nickel und Cobalt ist auffallend. Dennoch versuchte ich Eisensalze. Bei Eisenchlorid war Metallabscheidung nicht zu erwarten, sondern nur Gasentwickelung einerseits, Entfärbung durch Chlorürbildung andererseits. Der Versuch war ohne Erfolg. Dagegen lieferte eine gesättigte, frisch hergestellte Lösung von Ferrosulfat auf der einen Spaltseite einen unzweifelhaften, festhaftenden Belag mit metallischem Eisen; auf der anderen Spaltseite entwickelten sich anfangs keine Gasbläschen, jedenfalls weil sie in der Lösung für chemische Processe verbraucht wurden. Nach einiger Zeit trat aber auch Gasentwickelung ein.

Erst damit schienen mir alle Bedenken erledigt; weder Wasserstoff, welcher von der Kathode diffundirt, kann hier Metall ausscheiden, noch kann Sauerstoff, der von der Anode stammt, eine metallisch leitende Verbindung am oder im Spalt erzeugen. Den Versuchen mit Silbernitrat darf man nun auch mehr Vertrauen entgegenbringen. Ich überzeugte mich nochmals, dass Silbernitrat die Erscheinung gibt, auch

unter Bedingungen, wo nicht wohl von den Electroden aus Wasserstoff oder Sauerstoff zum Spalt gelangen konnte.

Stellt man die positiven Ergebnisse der Versuche zusammen, so wären es diese:

1) Silbernitrat; Bleiacetat, Bleinitrat; Goldchlorid; Cobaltnitrat; Palladiumnitrat; Eisensulfat zeigen die Erscheinung.

2) Es existirt für jede Concentration (und Spaltdimension) eine gewisse Stromstärke, welche erreicht sein muss, ehe Metallabscheidung eintritt; z. B. wurden hindurchgeführt durch eine gesättigte Lösung von Eisensulfat:

								Intens.	Resultat
von 10	Acc.	während	20′	die	relat.	El-Menge	2640	132	keine Wirkung
„ 15	„	„	8′	„	„	„	1760	217	„ „
„ 21	„	„	3/4′	„	„	„	270	360	Gas am Spalt
„ 21	„	„	3′	„	„	„	780	260	Gas und Metall am Spalt.

Die Stromdichte, für welche Zersetzung eintritt, will ich *Grenzdichte* nennen.

7. Diese letztere Erkenntniss legt den Gedanken nahe, zunächst durch starke Ströme, wenn auch von nur kurzer Dauer, eine Metallabscheidung einzuleiten, um sie dann durch schwache Ströme weiter zu entwickeln. Man sollte zu dem Ende den Primärstrom eines Inductionsapparates schnell abfallen und langsam ansteigen lassen, und die so erzeugten Inductionsströme durch den Spalt schicken. Das Inductorium erfüllt diese Bedingung bekanntlich von selber, wenn auch nicht so vollkommen, wie für unsere Zwecke wohl wünschenswerth ist. Immerhin schienen mir einige Versuche in dieser einfachen Form von Interesse. Als man die secundäre Spule eines mittelgrossen Apparates durch einige Flüssigkeiten sich entladen liess, schossen bei den Lösungen von Silbernitrat und Bleiacetat sofort nach beiden Seiten des Spaltes Gasblasen, gemeinschaftlich mit stark erwärmten Flüssigkeitsschichten heraus; im Spalte bildeten sich Funken. Auch hatte sich im Riss etwas Blei und, wie es schien, auch etwas Silber abgelagert. Mit Kupfersulfat, Schwefelsäure, Zinksulfat, Chlorkaliumlösung, welche durch den constanten Strom nicht zerlegt wurden, gab auch der Inductionsstrom nichts Bemerkenswerthes. Möglicherweise liefert daher das Verhalten im inducirten Kreise ein bequemes Verfahren, die

im Spalt zerlegbaren Körper zu erkennen. Doch sind die Verhältnisse zu complicirt, um schon jetzt nach dieser Richtung weiter zu gehen.

8. Ich wende mich daher wieder zu den einfacheren Erscheinungen zurück. Betrachtet man den Glasspalt, während ein zur Zersetzung ausreichender Strom hindurchgeht, genauer, so erkennt man schon mit blossem Auge, besser bei schwacher Vergrösserung, wie der Spalt pulsirt. Bei stärkeren Strömen tritt ein knatternder, oft durch das ganze Zimmer hörbarer Ton auf. Man beobachtet, dass im Spalt sich Gasbläschen bilden, welche in Form einer Schlangenlinie sich durch den engen Raum hindurchwinden, den Spalt auseinandertreiben, auf der einen Seite entweichen und ihn dann wieder zusammenfallen lassen, um einer neuen Gasschicht Platz zu machen. Ich habe aber nicht erkennen können, dass die Richtung, in welcher die Gasblasen wandern, in einer directen Beziehung zur Stromrichtung stünde. Es scheint mir vielmehr, wenn ich alles Beobachtete zusammenfasse, als ob die Bewegungsrichtung der Bläschen bestimmt sei: 1. durch die hydrostatische Druckdifferenz. Macht man die Flüssigkeitssäule im Rohre höher, so erscheinen mehr Bläschen ausserhalb des Spaltes; und 2. durch die electrische Fortführung der ganzen Flüssigkeitsmasse durch den Spalt hindurch. Dass die Bläschen am freien Spaltrande sich oft längs desselben in die Höhe begeben, ist natürlich. Sie erscheinen aber wohl auch an Stellen, welche tiefer gelegen sind, als der auf der anderen Seite befindliche Ort der Metallabscheidung. Sie werden durch den Capillardruck, da sie wie flachgepresste Tropfen im Spalt liegen, nach den breitesten Stellen hingedrückt. — Dass das Metall etwa auf der einen Seite, das Gas auf der anderen Seite des Spaltes entstehe, möchte ich nicht glauben.

Auch Säurelösungen (HCl, H_2SO_4), desgleichen Lösungen von Alkalisalzen zeigen bei grossen Stromdichten Pulsiren des Spaltes und Gasabscheidung. Wenn ich auch für den Augenblick eine sichere Entscheidung noch nicht geben möchte, so sprechen mir doch viele Thatsachen für die Annahme, dass dies absorbirte Gase seien, welche in dem (vom Stromdurchgang erwärmten) Riss freigemacht werden. Es

ist schwieriger ein sicheres Resultat zu gewinnen, als man denken möchte.

Eine andere, auffallende Erscheinung fand ich aber bei Silbernitrat. Wird eine Lösung mittlerer Concentration und ein Strom von 20 Accumulatoren benutzt, so tritt bald Metallabscheidung und Gasentwickelung ein. Aber nach kurzer Zeit entstehen im Spalt auch Funken, bisweilen schon im Hellen sichtbar, welche bald hier, bald dort aufblitzen und bisweilen den Spalt von oben nach unten und dann wieder rückwärts durchwandern. Bei kleineren Stromstärken fallen die Funken weg. Man überzeugt sich, wenn man halbhell macht oder im verfinsterten Zimmer die Helligkeit nach Belieben rasch wechseln kann, dass die Fünkchen da auftreten, wo man im Hellen ein Gasbläschen springen sieht. Der nächstgelegene Gedanke, man habe es mit Funkenentladungen in der Flüssigkeit zu thun, stösst auf viele Schwierigkeiten, z. B. die, dass im Spalt sich immer noch zusammenhängende Flüssigkeitsschichten befinden, welche dem Ausgleich der Electricität einen widerstandsfreieren Weg bieten. Ferner, dass bei anderen Substanzen, wie Schwefelsäure, Salzsäure, welche auch ein Pulsiren des Spaltes und Gas im Inneren zeigen, kein Licht auftritt. Wir wollen aber, ohne diese Nebenerscheinung ganz unbeachtet zu lassen, doch zunächst die electrolytische Zersetzung weiter verfolgen.

9. Die Spalten im Glas waren immer so weit, dass sie von den Flüssigkeiten in kurzer Zeit durchdrungen wurden. Metallische Niederschläge in denselben konnten durch Säuren gelöst und diese wieder durch Wasser und Salzlösungen verdrängt werden. Sie sind daher noch keineswegs von molecularen Dimensionen. Eine merkliche Concentrationsänderung an den Wänden des Risses scheint nicht stattzufinden. Wenigstens gaben Bestimmungen des Widerstandes, den ein solcher Spalt, mit verschiedenartigen Flüssigkeiten gefüllt, zeigt, Werthe, welche — soweit die Genauigkeit der Messungen reichte — proportional dem in weiten Röhren bestimmten Widerstande waren. Man konnte daher bei bekannter Wandstärke und Länge des Spaltes seine Breite berechnen. So ergab sich z. B. für einen vielfach benutzten aus einer Widerstandsmessung mit fünfzigprocentiger Silbernitratlösung

seine Breite zu $0{,}0_3 38$ mm. Für die gleiche Lösung und denselben Spalt fand sich die Grenzdichte zu 3,2 (Amp./mm^2). Wenn nur der Querschnitt des Flüssigkeitsfadens entscheidend wäre, so sollte bei dieser Stromdichte auch die freie Lösung gespalten werden.

Es ist freilich kaum anzunehmen, dass eine Lösung, welche etwa in einem genau cylindrischen Capillarrohr sich befindet, durch den Strom gleichzeitig an allen Stellen zerlegt werde. Abgesehen davon, dass man niemals diesen Fall wird realisiren können, würde sonst die Lösung in ihrer ganzen Ausdehnung kurz unterhalb der Grenzdichte in einem labilen Gleichgewichtszustande sich befinden, und es müsste bei Ueberschreitung der Grenzdichte plötzlich eine enorme electromotorische Kraft auftreten. Wenn auch möglicherweise solche Dissociationsarbeiten in der räthselhaften electromotorischen Gegenkraft des Lichtbogens, vielleicht auch sonst bei Gasentladungen vorkommen, so waren die Thatsachen für Flüssigkeiten doch noch zu wenig gesichtet, als dass man an eine Prüfung dieser Möglichkeit denken konnte.

Aber der kleine Werth der gefundenen Grenzdichte liess es möglich erscheinen, auch mit verhältnissmässig kleinen electromotorischen Kräften in Spalten von makroskopischen Maassen die Erscheinungen aufzufinden, wenn die Dicke der Wand entsprechend herabgesetzt würde.

In ein Glimmerblättchen von 0,08 mm Dicke wurde mit einem gewöhnlichen Messer ein Spalt von 15 mm Länge geschnitten. Man konnte ihn mit blossem Auge erkennen. Das Blättchen wurde als Scheidewand in einen kleinen Glastrog gekittet und derselbe mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Silbernitrat gefüllt. Der Strom von 21 Accumulatoren, welcher mit einer Intensität von etwas über 0,1 Ampère die Lösung durchfloss, gab fast momentan mit Stromschluss eine Abscheidung schwammigen Silbers an der einen Seite des Spaltes. Der Spalt wurde nach Reinigen mit Salpetersäure in der Mitte mehr klaffend erweitert. Wieder trat Bildung von Silber, zunächst an den dünnsten Stellen des Spaltes ein, sistirte aber in der Nähe der Oeffnung. Dasselbe fand statt, als die Mitte des Spaltes zu einem kleinen Loche erweitert war. Da im ganzen Querschnitt die

Stromdichte wesentlich die gleiche ist, so kann diese allein nicht entscheidend sein. Die Vermuthung, dass es auf eine aus den Maassen des Spaltes bestimmte Zahl im Verhältniss zu der Winkelöffnung des angrenzenden, mit dem Electrolyten gefüllten Raumes ankomme, konnte ich bisher weder genügend bestätigen, noch widerlegen. Doch wird sie durch eine Anzahl Thatsachen, auf welche ich, ebenso wie auf die Frage selber, demnächst ausführlicher zurückkommen möchte, unterstützt.

Der obige Spalt war ziemlich unregelmässig. Mit einem besser geschnittenen, dessen Breite ich unter dem Mikroskop zu 0,06 mm bestimmte, gelangen die Versuche gleichfalls sehr gut. Eine solche Breite ist mit blossem Auge oder einer schwach vergrössernden Lupe deutlich zu erkennen.

10. Die bisherigen Versuche hatten lediglich den Zweck einer etwas breiteren Orientirung. Bei dem grossen Umfang, den sie annahmen, und den vielen Fragen, welche entstanden, schienen messende Versuche zunächst kaum angebracht. Allerdings erhielt man keinen Aufschluss darüber, wie die günstigsten Bedingungen als Function der Concentration einerseits, der von ihr abhängigen Stromstärke andererseits seien. Es wurde jetzt nöthig, um eine leichtere Lösung weiterer Aufgaben herbeizuführen, darauf einzugehen. Ich gebe im Folgenden eine Uebersicht von Messungen, welche sich auf Silbernitrat beziehen. Dieser Körper gewährt den Vortheil, dass man die Concentration in sehr weiten Grenzen ändern und die ersten Metallniederschläge, namentlich in verdünnten Lösungen, sehr scharf beobachten kann. Der Spalt war mit einem feinen Scalpell in ein 0,04 mm dickes Glimmerblättchen geschnitten. Er war 3,6 mm lang und im Mittel 0,017 mm breit, sein Querschnitt daher ungefähr 0,061 qmm.

Silbernitrat.

Gehalt an Salz in 100 Lösung	Grenzdichte relativ	Grenzdichte absolut	Grenzdichte Procentgeh.	Bemerkungen
Proc.	Amp.	Amp. / mm²		
50	>0,700	>11,48	—	Starkes Zischen, kein Gas
20	0,420	6,88	0,021	Gas, feinstaubiges Silber wird durch die Flüssigkeit geschleudert

Gehalt an Salz in 100 Lösung	Grenzdichte relativ	Grenzdichte absolut	Grenzdichte Procentgeh.	Bemerkungen
Proc.	Amp.	Amp./mm²		
10	0,210	3,44	0,021	Gas, feinstaubiges Silber
5	0,110	1,80	0,022	Gasentwickelung
2	0,032	0,524	0,016	Starke Gasentw., Ag-Abscheidung
1	0,0090	0,147	0,009	Gasentw. und Metall
0,5	0,0030	0,049	0,006	„ „ „
0,1	0,0015	0,0246	0,015	„ „ „
0,05	0,0009	0,0147	0,018	„ „ „
0,01	0,0002	0,0041	0,020	„ „ „

Auf eine nähere Discussion der Zahlen will ich nicht eingehen; doch folgt aus ihnen, dass die Grenzdichte mit dem Procentgehalt abnimmt und in erster Annäherung mit demselben proportional ist.

Wiederholt man nach der jetzt gewonnenen besseren Einsicht und in der Ueberzeugung, dass man eine nicht durch secundäre Einflüsse hervorgerufene Erscheinung vor sich habe, die Versuche mit Spalten in Glasröhren, so bemerkt man, dass in der That auch dort in sehr verdünnten Lösungen die Ausfällungen rasch und sicher erfolgen. Eine 0,5procentige Lösung z. B. gibt fast momentan eine Abscheidung feinen Silberpulvers. Wenn bei den Vorversuchen umgekehrt grössere Concentrationen günstiger schienen, so rührte dies wohl wesentlich daher, dass das feine Silberpulver leicht vom Spalt abfällt, vielleicht auch weil die Wirkungen so überraschend schnell eintreten, dass man bei den ersten Beobachtungen daran denken musste, es sei durch eine von den vielen Gelegenheiten, welche sich bieten, etwas Metall an den Spalt geführt worden.

11. Es ist eine überraschende Erscheinung, wenn an der makroskopischen Spalte eines Glimmerblättchens, welches zwei ganz verdünnte Silberlösungen trennt, mit dem Stromschluss fast momentan ein Silberschwamm sich zu bilden beginnt. Es erscheinen am Spalt zuerst schwarze, runde, pilzartig aussehende Fleckchen; diese dringen durch den Riss, während auf der anderen Seite sich neues Silber ansetzt. Das Metall ist dabei so dunkel, dass man es fast für Superoxyd halten möchte. Lässt man die Metallbildung weiter-

gehen, so entfärbt es sich aber an manchen Punkten und wird mattgrau. Das Gleiche tritt nach Stromöffnung ein.

Diese Aenderung hat die folgende Ursache. Die schwarze Ausscheidung ist kein reines Silber; es ist dem Metall vielmehr, wahrscheinlich durch Occlusion, Wasserstoff beigemengt. So lange der Strom das Silber durchsetzt, behält es die durch die Gegenwart des Wasserstoffes bedingte schwarze Farbe. Trennen sich Theile desselben ab, sodass sie aus der Strombahn herauskommen, so tritt (vermuthlich unter Reduction des Nitrates zu Nitrit) die Umwandelung in reines Silber ein, die sich durch die Entfärbung bemerklich macht.

Diese Deutung gründet sich auf die Beobachtung, dass die gleichen Farbenwandelungen auch das an der Silberkathode ausgeschiedene Metall durchmacht. Auch dieses ist so auffallend schwarz, dass ich zuerst glaubte, mich in der Stromrichtung getäuscht zu haben. Das Metall ist dabei so stark aufgebläht, dass es oft in der Flüssigkeit schwimmt. Trennt sich ein Ballen desselben ab, so wird er grau. Oeffnet man den Strom, so entfärbt sich die Masse und man sieht deutlich, wie die Farbenänderung *von aussen nach innen* durch den Metallschwamm fortschreitet.[1])

12. Neben den chemischen Zersetzungen hatte ich fortwährend mit fast gleichem Interesse die in einzelnen Fällen beobachteten sonderbaren Lichterscheinungen im Auge behalten, weil ich mich des Gedankens nicht entschlagen konnte, dass es Leuchten durch einen chemischen Process sei, indem etwa die Ionen, welche in den engsten Theilen des Spaltes unter Wirkung des Stromes dissociirt werden, sich wieder vereinigen, sobald sie an breitere Stellen kommen. Sieht man von den Entladungserscheinungen des Inductoriums ab, wo electrische Funken mitspielen mögen, so war bei constantem Strom ein Leuchten nachzuweisen mir nur bei Silbernitrat gelungen. Die zuletzt beschriebenen Versuche hatten mich belehrt, dass Silber, wie es auch schon von anderen Autoren angegeben ist, thatsächlich energisch Wasserstoff in sich ansammelt. Mit dieser Eigenschaft konnte das

1) Vgl. übrigens betreffs einer anderen Auffassung Poggendorff in Pogg. Ann. 75. p. 337. 1848.

Leuchten zusammenhängen, und ich fragte mich, ob ich es nicht bei anderen Stoffen von ähnlichem Verhalten antreffen möchte. Mit Platinchlorid hatte ich zwar früher, als ich zehnprocentige Lösung anwendete, überhaupt keine Abscheidung bemerkt. Vielleicht aber war das Metall gleich vom Spalt abgefallen. Ich griff daher wieder auf diese Substanz zurück, dampfte die Lösung auf etwa $^1/_6$ ein und wiederholte den Versuch. Es trat sofort lebhafte Gasentwickelung auf, der ganze Spalt glühte in einem — durch die gefärbte Lösung gesehen — rothorangefarbenen Licht, und als man nach einiger Zeit das Röhrchen herauszog, fand sich der grösste Theil des Spaltes dicht mit metallischen Nadeln besetzt, welche an dem äusseren Rande fest hafteten. Die nächstgelegene Annahme war, dass das Platin durch den Strom, der sich nach Zehntel Ampère bemaass, glühend geworden sei. Dann sollte der Versuch auch gelingen, wenn man die Platinlösung durch eine ebenso gut leitende andere ersetzte. Es wurde daher das ausgewaschene Röhrchen in verdünnte Schwefelsäure gesetzt und wieder der Strom von 21 Accumulatoren hindurchgeleitet. Der Spalt leuchtete sofort so hell auf, dass man das Licht in mässiger Dämmerung gut sehen konnte. Es ist aber nicht wohl verständlich, warum der Spalt gleich weissglühend werden soll. Es fiel ferner auf, dass das Licht, jetzt durch die farblose Schwefelsäure gesehen, bläulich erschien, an das Fluorescenzlicht des Chininsulfates erinnernd.

Das kleine Quantum Flüssigkeit wurde rasch sehr heiss durch den Strom. Als man die Schwefelsäure durch neue ersetzte und die Versuche mehrfach wiederholte, entstanden allerhand Unregelmässigkeiten. Das Leuchten trat bisweilen gar nicht, bisweilen nur bei Stromschluss blitzartig auf und blieb dann während des ganzen Stromschlusses verschwunden, obschon die Stromstärke keine wesentliche Aenderung erfahren hatte. Auch die Stromrichtung schien Einfluss zu haben. Ich will mich kurz fassen: Das Leuchten trat am stärksten auf und blieb während der ganzen Versuchsdauer bestehen, wenn man 1. den Strom von innen nach aussen leitete und 2. die innere (Platin-) Electrode möglichst tief in das Rohr eintauchen liess. Es blieb aus oder trat nur im

ersten Moment des Stromschlusses ein, wenn die Innenelectrode ganz oberhalb des Spaltes lag.

Die Erklärung ergibt sich demnach von selber. Am Platin des Spaltes scheidet der Strom, wo er in das Metall eintritt, Wasserstoff ab, an der Innenelectrode Sauerstoff, der die Flüssigkeit des nur etwa 1 cm weiten Rohres in lebhafte Bewegung setzt. Diese beiden Gase vereinigen sich am Platin unter Lichtentwickelung. Wird die Innenelectrode höher gehoben, sodass sie etwa nur der oberen Spalthälfte gegenüber steht, so erglüht auch nur diese. Hebt man sie noch mehr und lässt den Strom einige Zeit unterbrochen, so vertheilt sich durch Diffusion der Sauerstoff durch den Inhalt des Rohres; bei Stromschluss tritt daher ein erstes Aufblitzen ein, welches aber erlischt, sobald der Sauerstoff verbraucht ist.

Wir haben es also mit einer Lichtentwickelung zu thun, welche gut definirten chemischen Processen entspricht und bei Temperaturen vor sich geht, welche unterhalb 100° liegen. Darin, dass wir durch den gleichen chemischen Vorgang eine Lichtemission erhalten, die wir gewöhnt sind, nur bei hoher Temperatur auftreten zu sehen, und welche wir nun auch bei variirbaren niederen Temperaturen verfolgen können, scheint mir das Interesse an diesem Versuch zu liegen.

13. Er klärt uns aber auch über die Natur der Funken auf, welche im Spalt entstehen, wenn eine Silberlösung mittlerer Concentration dem Stromdurchgang unterliegt. Während das Silber einerseits Wasserstoff bei seiner Ausscheidung einschliesst, bildet sich andererseits da, wo der Strom einen Silberfaden verlässt, Sauerstoffgas. Wenn diese Sauerstoffbläschen bei ihrer scheinbar ganz unregelmässigen Bewegung durch den Spalt eine Schicht Silberwasserstoff überstreichen, so tritt auch hier diese chemische Phosphorescenz ein. Das sind die wandernden Fünkchen im Spalte. Es stimmt mit dieser Erklärung überein, dass der Funke immer da auftritt, wo man im Hellen ein Gasbläschen bemerkt.

14. Ich habe im Vorstehenden von jedem Erklärungsversuche noch Abstand genommen. Denn wenn auch die Zahl der Beobachtungen, aus denen ich die mitgetheilten herausgegriffen habe, nicht unbeträchtlich ist, so verkenne

ich doch durchaus nicht, dass sie uns erst an den Anfang einer umsichtigen Untersuchung geführt haben. Auch darüber, ob die hier mitgetheilten Erscheinungen mit den von A. und E. Becquerel wiederholt beschriebenen „electrocapillaren Reactionen“ in Beziehung stehen, möchte ich noch gar keine Vermuthung aussprechen. Ebenso sehe ich auch von Folgerungen ab. Wie weit die Thatsachen im Gebiete der Mineralogie zur Erklärung metallischer Abscheidungen, wie weit sie für die biologischen Wissenschaften Bedeutung gewinnen können, sind alles Fragen, auf welche man zweckmässiger Weise erst wird eingehen, wenn genauer festgestellt ist, wie die Erscheinungen selber von der Natur der Stoffe und den geometrischen Verhältnissen ihres Bildungsortes bedingt sind, und wenn wir im Anschlusse daran eine gut begründete Anschauung über den Vorgang selber gewonnen haben. Ich hoffe bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Tübingen, d. 12. Nov. 1890.

VII. *Ueber electrische Ladung durch gleitende Reibung; von Eduard Riecke.*

(Aus den Gött. Nachr. vom 8. Nov. 1890 mit einem Zusatz mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Riess[1]) hat im Jahre 1876 eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche sich auf die Bestimmung der durch Reibung erregten Electricitätsmengen bezogen. Die kreisförmige Fläche des Reibzeuges hatte einen Durchmesser von 4 cm; sie bestand aus Leder, welches mit einer dünnen Schicht von Kienmayer's Amalgam überzogen war. Die geriebene Fläche bestand aus einer Tafel von Hartgummi mit glänzender Oberfläche, von 73 cm Länge und 32,5 cm Breite. Seine Versuche beschreibt Riess in folgender Weise. Das unbeschwerte Reibzeug wurde auf die Hartgummitafel gestellt und mit Hülfe eines isolirenden Handgriffs in gerader Linie um 1 Zoll = 2,7 cm behutsam fortgeführt. Die dabei stattgefundene Reibung wird zur Einheit der Reibungsmenge genommen. Dann wurde das Reibzeug behutsam abgenommen, auf eine frische Stelle der Platte gesetzt, wiederum einen Zoll weit fortgeführt u. s. w. Die Anzahl dieser Operationen bestimmte den Werth der Reibungsmenge. War die gewünschte Menge erreicht, so wurde mit dem Reiber der Knopf eines Sinuselectrometers berührt und die erregte Electricitätsmenge gemessen. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die Reibungsmengen dadurch gewonnen, dass der Reiber in einem Zuge über eine grössere oder geringere Strecke der Hartgummitafel fortgezogen wurde. Als Resultat dieser Untersuchungen ergaben sich die folgenden Sätze:

„Durch fortgesetzte Reibung wird desto weniger Electricität erregt, je grösser die vorangegangene Reibung war."

„An zwei vorläufig electrisirten Flächen erregt die Reibung eine kleinere Electricitätsmenge, als wenn die eine Fläche unelectrisch ist."

1) Riess, Berl. Monatsber. 1876. p. 301.

Durch die Versuche von Riess wurde ich veranlasst zu dem Versuche einer Theorie der Electricitätserregung durch Reibung[1]), welche auf den folgenden Grundlagen beruht. Es wird zunächst angenommen, dass der Reiber die Gestalt eines Rechteckes besitzt, dessen Breite äusserst klein ist im Vergleich zu seiner Länge. Wird ein solcher Reiber parallel mit seiner Breite über die geriebene Fläche fortgeführt, so wird die erregte Electricitätsmenge proportional der Oberfläche des Reibers und proportional der geriebenen Fläche gesetzt: ausserdem wird angenommen, dass eine fortdauernde Wiedervereinigung der geschiedenen Electricitäten erfolge nach demselben Gesetze, welches für die Zerstreuung der Electricität in der Luft gilt. Die theoretischen Folgerungen aus diesen Annahmen standen in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Riess und ebenso mit den Beobachtungen, welche Carl Schering auf meine Veranlassung hin ausgeführt hat.[2])

Der Zweck von Beobachtungen, welche ich im Februar und März 1888 angestellt habe, war es, das zur Zeit noch sehr unzulängliche Beobachtungsmaterial zu vermehren; dabei wurde im wesentlichen die von Riess angegebene Methode der Beobachtung beibehalten, dieselbe wurde nur auf eine grössere Zahl verschiedenartiger Körper in Anwendung gebracht; zur Messung der erregten Electricitätsmengen wurde ein Goldblattelectroskop benutzt und es wurden endlich die an diesem Electroskop beobachteten Ausschläge auf absolutes electrostatisches Maass reducirt.

1. Die reibenden Körper.

Als reibende Körper wurden benutzt: Platten von Bernstein, Glas, Hartgummi, Holz, Nickel, Schellack, Schwefel und Siegellack. Dieselben hatten meist eine rechteckige, bezw. quadratische Form; eine von einem natürlichen Schwefelkrystall abgeschnittene Platte hatte die Gestalt eines Parallelogramms, eine zweite ebensolche die Gestalt eines Paralleltrapezes; zwei Holzplatten waren kreisförmig begrenzt.

1) Riecke, Gött. Nachr. 1877. Nr. 25. Wied. Ann. 3. p. 414. 1878.
2) C. Schering, Wied. Ann. 3. p. 465. 1878.

In der Mitte war an allen Platten ein dünner Stil von Hartgummi befestigt von einer Länge von beiläufig 15 mm; oben trug dieser Stil ein rechtwinkeliges Kreuz von Hartgummi, dessen Arme eine Länge von 30 mm besassen. Bei der Reibung wurden die Platten mit den Spitzen von vier Fingern in den Endpunkten des Kreuzes gefasst und mit mässigem Drucke und geigneter Geschwindigkeit über eine zuvor abgemessene Strecke der geriebenen Fläche hinweggeführt. Sie wurden sodann abgehoben und mit dem einen Arme des Kreuzes über dem Knopfe des Goldblattelectroskopes aufgehängt, welches zur Messung der Electricitätsmengen diente. Die Entfernung zwischen den Platten und dem Knopfe des Electroskops betrug etwa 6 cm.

2. Die geriebenen Flächen.

Als geriebene Körper wurden vorzugsweise verwandt Flanell und Seide; bei einer kleineren Zahl von Versuchen auch Katzenpelz. Flanell und Seide wurden in rechteckigen Stücken verwandt, welche aus mehreren Lagen über einander bestanden; ihre Länge betrug 83 cm, ihre Breite 11 cm. An ihren breiten Seiten waren die Stücke auf Hartgummicylindern befestigt; diese wurden mit ihren vorstehenden Enden in zwei feste Lager eingelegt, sodass die geriebenen Flächen zwischen denselben in horizontaler Richtung sich ausdehnten. Um eine ebene Reibungsfläche von genügender Festigkeit herzustellen, wurde gegen die Flanell- oder Seidenstücke von unten eine horizontal gestellte Glasplatte gedrückt, sodass dieselben straff gespannt waren und keine Faltung zeigten. Wurde die Länge der geriebenen Flächen von dem Reiber mehrmals durchlaufen, so wurde darauf geachtet, dass dies stets an einer neuen Stelle geschah. Nach jedem einzelnen Versuch wurde die geriebene Fläche durch Bestreichen mit einem Spitzenkamm, die Fläche des Reibers mit Hülfe einer Flamme entladen.

3. Das Electroskop.

Das Electroskop war ein einfaches Goldblattelectroskop, welches zum Schutze gegen äussere Störungen in einen metallenen Kasten eingeschlossen war. Dieser war an zwei ein-

ander gegenüberliegenden Stellen mit Oeffnungen versehen, sodass die Verbindungslinie derselben senkrecht zu der Divergenzebene der Blätter stand. Die hintere Oeffnung diente zur Beleuchtung der Blätter; die vordere trug eine Linse, durch welche das Bild der Blätter auf den Glasmaassstab geworfen wurde, an welchem ihre Divergenz beobachtet wurde.

Die Reduction der Ausschläge des Electroskopes auf absolutes electrostatisches Maass geschah in folgender Weise. Ueber den Knopf des Electroskops wurde die geladene Standkugel einer electrischen Drehwage gestellt und der hierdurch erzeugte Ausschlag gemessen; es wurde hierauf die Standkugel in die Drehwage gebracht und die Abstossung ihres Balkens beobachtet. Sodann wurde die Standkugel in das Electroskop zurückgestellt und von neuem der Ausschlag gemessen; diese alternirenden Beobachtungen wurden fortgesetzt, bis die Ausschläge infolge der Zerstreuung auf einen nur noch kleinen Betrag gesunken waren. Die electrische Ladung der beweglichen Kugel der Drehwage war zu Anfang der ganzen Beobachtungsreihe in absolutem Maasse bestimmt worden; ihre Abnahme im Verlauf der Beobachtungen wurde berechnet mit Hülfe des Werthes, welcher sich aus den Messungen selbst für den Zerstreuungscoëfficienten in der Drehwage ergab.

Wir stellen zunächst die Ladungen e_1 der Standkugel (mm, mg, sec) zusammen mit den entsprechenden Ausschlägen A des Electroskops und dem Verhältniss e_1/A.

e_1	8770	5378	5208	4830	4200	2055
A	28,3	16,7	18,4	15,4	13,9	6,7
e_1/A	303	322	283	314	303	307.

Im Mittel ist $e_1/A = 304$.

Bezeichnen wir durch q_{11} die Capacität der Standkugel der Drehwage, wenn sie dem Knopfe des Electroskops gegenübergestellt ist, durch q_{12} die Capacität dieses letzteren, so ergibt sich für die Ladung der Goldblätter der Werth:

$$e_3 = -\frac{q_{12}}{q_{11}} \cdot e_1 .$$

Die Capacitäten ergeben sich mit Hülfe der Formeln, welche ich in einer früheren Abhandlung[1]) entwickelt habe, aus den

1) E. Riecke, Gött. Nachr. 1885. p. 416. Wied. Ann. 28. p. 55. 1886.

Durchmessern und dem Centralabstand der beiden Kugeln. Nun war der Halbmesser der Standkugel $a = 6{,}07$ mm, der Halbmesser der Kugel des Electroskops $b = 5{,}80$ mm; der Centralabstand $c = 18{,}62$ mm. Hiernach ergibt sich:

$$q_{11} = 6{,}867, \qquad q_{12} = -2{,}163$$

und somit die electrische Ladung der Goldblätter in mm, mg, sec:

$$e_3 = 96\,A.$$

Dieses Resultat stimmt nahe überein mit dem in der angeführten früheren Arbeit gefundenen, obwohl die Verhältnisse des Versuches wesentlich andere sind. Der früher gefundene Werth ist $e_3 = 97\,A$ (mm, mg, sec).

Es mögen endlich noch die Formeln angeführt werden, mit Hülfe deren die auf den Reiberflächen erzeugten electrischen Dichtigkeiten aus den Ausschlägen des Electroskops berechnet wurden.

Vorausgesetzt ist, dass die Fläche der Platten senkrecht stehe gegen die Linie, welche den Mittelpunkt der Electroskopkugel mit dem Mittelpunkt der Platten verbindet. Bezeichnen wir den Abstand einer Platte von dem Mittelpunkt der Kugel durch d, den Halbmesser der Kugel durch a, die electrische Dichtigkeit an der Oberfläche der Platte durch ε, so wird die Menge der in der Kugel inducirten ungleichnamigen, der in den Goldblättern sich sammelnden gleichnamigen Influenzelectricität gegeben durch:

$$e_3 = a\,\varepsilon \int_{-l/2}^{+l/2} \int_{-b/2}^{+b/2} \frac{d\xi\, d\eta}{\sqrt{d^2 + \xi^2 + \eta^2}}.$$

ξ und η sind die rechtwinkligen Coordinaten mit Bezug auf zwei in der Ebene der Platte durch ihren Mittelpunkt hindurchgelegte Axen, l ist die Länge, b die Breite der Platte. Die Integration nach η gibt:

$$e_3 = a\,\varepsilon \int_{-l/2}^{+l/2} d\xi \log \frac{\sqrt{d^2 + b^2/4 + \xi^2} + b/2}{\sqrt{d^2 + b^2/4 + \xi^2} - b/2}.$$

Woraus durch partielle Integration:

$$e_3 = a\,l\,\varepsilon \log \frac{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} + b/2}{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} - b/2} - a\,b\,\varepsilon \int_{-l/2}^{+l/2} \frac{\xi^2 d\xi}{(d^2 + \xi^2)\sqrt{d^2 + b^2/4 + \xi^2}}$$

und:

$$e_3 = al\varepsilon \log \frac{\sqrt{d^2 + \frac{l^2+b^2}{4}} + b/2}{\sqrt{d^2 + \frac{l^2+b^2}{4}} - b/2} + ab\varepsilon \log \frac{\sqrt{d^2 + \frac{l^2+b^2}{4}} + l/2}{\sqrt{d^2 + \frac{l^2+b^2}{4}} - l/2}$$
$$- 4ad\varepsilon \arcsin \frac{bl}{4\sqrt{d^2 + b^2/4}\sqrt{d^2 + l^2/4}}.$$

Sind die Dimensionen der Platte klein gegen die Entfernung d, so kann man setzen:

$$e_3 = \varepsilon bl \frac{a}{d}\left(1 - \frac{l^2 + b^2}{8d^2}\right).$$

Führt man an Stelle der electrischen Ladung der Goldblätter ihre Divergenz A ein, so ergibt sich zur Berechnung der electrischen Dichtigkeit ε die Formel:

$$\varepsilon bl \frac{a}{d}\left(1 - \frac{l^2 + b^2}{8d^2}\right) = 96A.$$

Ist die Platte durch einen Kreis vom Halbmesser r begrenzt, so lautet dieselbe:

$$\varepsilon \pi r^2 \frac{a}{d}\left(1 - \frac{r^2}{4d^2}\right) = 96A.$$

4. Versuche mit Hartgummischeiben.

Es war nothwendig, zunächst mit Benutzung eines und desselben Stoffes eine grössere Zahl von Versuchen auszuführen, um ein Urtheil über den gesetzmässigen Verlauf derselben und die Constanz der Resultate zu erhalten. Es wurden zu diesem Zwecke drei Platten von Hartgummi benutzt, welche aus einer Tafel von 6,5 mm Dicke herausgeschnitten waren. Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Länge der Platten ist mit l, ihre Breite mit b bezeichnet; T ist die Temperatur, ϱ die relative Feuchtigkeit, A der beobachtete Ausschlag des Electroskops, s die von der Platte durchlaufene Strecke in Centimetern. Bei zwei Scheiben wurden je drei, bei der dritten vier correspondirende Versuchsreihen ausgeführt. Die geriebene Fläche bestand aus Flanell.

I. Scheibe. $l = 29{,}2$ (mm) $b = 10{,}4$ (mm)
$A_\infty = 15{,}5$ $\alpha = 25{,}2$ (cm).

T	19,9	19,9	19,5		
φ	52	51	47		
s (cm)	A			A Mittel	A berechn.
25	8,4	10,3	10,0	9,6	9,8
50	13,8	12,7	14,2	13,6	13,3
75	15,4	14,2	14,7	14,8	14,7
150	15,5	14,3	14,8	14,9	15,5
300	15,5	14,7	15,4	15,2	15,5

Die berechneten Werthe sind erhalten mittelst der Formel:

$$A = A_\infty \left(1 - e^{-\frac{s}{\alpha}}\right)$$

Führt man die Platte über eine Strecke von $\alpha = 25{,}2$ cm der geriebenen Flanelloberfläche hinweg, so erhält man hiernach 63 Proc. der schliesslich erreichten electrischen Ladung. In derselben Weise sind auch die Beobachtungen der folgenden Tabellen berechnet.

II. Scheibe. $l = 29{,}9$ (mm) $b = 19{,}9$ (mm)
$A_\infty = 22{,}7$ $\alpha = 29.9$ (cm).

T	17,2	17,5	18,8		
φ	51	53	50		
s (cm)	A			A Mittel	A berechn.
25	11,2	13,4	12,8	12,5	12,8
50	17,4	19,5	19,1	18,7	18,4
75	20,4	21,7	21,0	21,0	20,9
150	21,1	22,2	22,3	21,9	22,6
300	22,8	22,3		22,5	22,7

III. Scheibe. $l = b = 30{,}1$ (mm)
$A_\infty = 27{,}7$ $\alpha = 42{,}7$ (cm).

T	19,0	19,2	17,9	17,3		
φ	50	53	51	48		
s (cm)	A				A Mittel	A berechn.
25	6,5	12,1	15,4	14,6	12,1	12,3
50	14,8	19,6	20,3	22,6	19,3	19,1
75	20,7	26,3	24,2	25,7	24,2	23,0
150	25,6	27,2	27,6	27,2	26,9	26,8
300	27,8	28,8	27,8	27.2	27,7	27,7

Mit Bezug auf die Art und Weise, in welcher die vorhergehenden Beobachtungsreihen gewonnen wurden, möge noch Folgendes bemerkt werden.

Aus einer Reihe von vorläufigen Versuchen ergab sich, dass die electrische Erregbarkeit der Platten durch den Process der Reibung vermehrt wurde. Von einem Versuche zum anderen wurden dieselben in einem mit concentrirter Schwefelsäure getrockneten Recipienten aufbewahrt. Wurde nun eine Platte aus diesem Raume herausgenommen und über eine bestimmte Strecke des in derselben Weise aufbewahrten Flanellstückes weggeführt, so ergab sich zunächst eine ziemlich schwache electrische Ladung. Diese steigerte sich aber bei jeder Wiederholung der Operation bis zu einem schliesslichen constant bleibenden Betrage.

Es möge dies an einem Beispiele erläutert werden. Der Versuch wurde ausgeführt mit der quadratischen Hartgummischeibe; die geriebene Flanellstrecke hatte eine Länge von 75 cm. Die bei Wiederholung der Reibung der Reihe nach beobachteten Ausschläge des Electroskops waren folgende:

10,6	14,5	15,3	18,0	18,4	18,6
19,4	21,6	21,8	22,1	22,8	23,9
23,6	23,9	22,0	23,3	22,5	23,0.

Um nun die Beobachtungen von dem Einfluss dieser Veränderung zu befreien, wurde jede Beobachtungsreihe damit begonnen, dass die zu untersuchende Platte wiederholt über eine Strecke von 75 cm gerieben wurde, bis schliesslich keine Vermehrung der electrischen Ladung mehr zu beobachten war. Erst nachdem auf diese Weise eine constante Oberflächenbeschaffenheit der Platte hergestellt war, wurde mit der eigentlichen Versuchsreihe begonnen, bei welcher in der Regel von kleinen Reibungsstrecken zu grösseren fortgeschritten wurde. In dieser Weise schloss sich an die Versuche, deren Ergebniss in den obigen Zahlen enthalten ist, die folgende Beobachtungsreihe an.

Reibungsstrecke $s = 25$ cm.

Ausschläge des Electroskops bei den einzelnen aufeinanderfolgenden Versuchen:

$A =$	13,0	12,5	14,5	13,0	14,2	15,7
	13,9	13,6	15,3	13,7	14,7	16,7
	15,0	15,5	15,0	17,2	17,4	16,8

Mittel $A = 15{,}4$.

Reibungsstrecke $s = 50$ cm.

Ausschläge: $A =$	18,8	19,0	20,9	21,2	19,7	20,8
	20,1	21,6	20,3	20,3	20,6	20,8

Mittel $A = 20{,}3$.

Reibungsstrecke $s = 75$ cm.

Ausschläge: $A =$	25,7	23,2	26,0	24,5	25,0	24,7
	24,4	23,1	24,0	24,0	24,4	24,4

Mittel $A = 24{,}4$.

Reibungsstrecke $s = 150$ cm.

Ausschläge: $A =$	27,9	24,0	26,0	29,0	26,0	28,0
	27,0	29,9	26,3	29,3	27,5	27,6

Mittel $A = 27{,}6$.

Reibungsstrecke $s = 300$ cm.

Ausschläge: $A =$	26,3	27,6	29,3	28,0	28,1	27,0
	26,7	29,3	27,7	28,7	27,8	27,5

Mittel $A = 27{,}8$.

Man sieht, dass bei dieser Beobachtungsreihe auch durch die vorausgegangene wiederholte Reibung keine vollkommen constante Beschaffenheit der Oberfläche erreicht war; es findet bei den beiden kleinsten Reibungsstrecken noch ein deutliches Ansteigen der Ladung bei wiederholter Reibung statt, und der bei der Strecke $s = 75$ cm erreichte Betrag der Ladung ist grösser als bei den Vorversuchen. Uebrigens muss hervorgehoben werden, dass mit Bezug hierauf die Beobachtungsreihen im ganzen günstigere Verhältnisse darbieten, als die hier mitgetheilte.

5. Zusammenstellung der Dimensionen der bei den Versuchen benutzten Platten.

Die Länge derselben ist ebenso wie früher mit l, die Breite mit b, die Dicke mit h bezeichnet; d ist der Abstand, in welchem die geriebene Fläche der in das Electroskop gehängten Platten von dem Mittelpunkte der Kugel sich befand; die Angaben beziehen sich auf das Millimeter als Längeneinheit.

		l	b	h	d
Bernstein . .	I	27,9	27,9	4,8	72,3
	II	25,4	20,1	2,4	73,9
	III	25,2	23,2	1,9	75,1
	IV	27,5	19,4	3,3	73,7
Glas	I	29,1	29,1	2,1	73,8
	II	29,8	14,7	2,1	73,7
	III	29,6	29,6	1,0	74,8
	IV	29,7	14,8	1,0	75,2
Hartgummi .	I	30,1	30,1	6,5	69,8
	II	29,9	19,9	6,5	69,8
	III	29,2	10,4	6,5	69,9
	IV	29,7	29,7	2,0	74,8
	V	30,1	20,2	2,0	74,7
	VI	29,8	10,1	2,0	74,8
Holz	I	$r = 15{,}6$		6,0	70,0
	II	$r = 15{,}1$		6,0	70,0
Nickel	I	20,4	20,4	2,8	73,8
	II	20,4	20,4	2,8	73,7
Schellack . .	I	28,6	28,6	6,0	71,3
	II	29,7	14,4	6,0	70,9
Schwefel . .	I	30,6	30,6	6,2	70,7
	II	30,3	15,0	6,2	69,9
	III	22,9	14,8	5,0	68,8
	IV	24,6	12,8	5,4	69,5
Siegellack . .	I	29,4	29,4	6,0	70,9
	II	29,4	14,8	6,0	71,7

Von den beiden Holzplatten war die erste aus Buchsbaumholz, die zweite aus einem schwarzen, harten Holze kreisförmig ausgedreht. Von den Schwefelplatten bestanden die beiden ersten aus käuflichem Stangenschwefel, die dritte und vierte waren aus einem natürlichen Schwefelkrystall geschnitten, und zwar die dritte in der Form eines Paralleltrapezes parallel einer Octaëderfläche, die vierte in der Form eines Parallelogramms parallel der Geradendfläche; bei der dritten bedeutet l die halbe Summe der parallelen Seiten, bei der vierten b die Höhe des Parallelogramms.

Von den Glasplatten stammten die beiden ersten von einer Scheibe farblosen, die dritte und vierte von einer Scheibe grünen Glases. Die beiden ersten Bernsteinplatten waren durchsichtig gelb, die dritte und vierte milchig getrübt.

6. Die beobachteten Maxima der electrischen Ladung und die Flächendichtigkeiten der Reibungselectricität.

Im Folgenden sind für die einzelnen Platten die Ausschläge A_∞ zusammengestellt, welche sich bei fortgesetzter

Vergrösserung der beim Reiben durchlaufenen Strecke schliesslich ergaben; es sind ausserdem die electrischen Dichtigkeiten in cm-g-sec angegeben, welche mit Hülfe der früher angegebenen Formel aus den betreffenden Werthen von A_∞ folgen.

		Wolle		Pelz		Seide	
		A_∞	ε_∞	A_∞	ε_∞	A_∞	ε_∞
Bernstein . .	I	24,5	3,89	—	—	22,3	3,55
	II	18,7	4,56	11,9	2,90	18,0	4,39
	III	17,0	3,69	—	—	—	—
	IV	17,1	4,00	—	—	16,8	3,93
Glas	I	—	—	—	—	15,4	2,31
	II	11,3	3,21	—	—	11,8	3,35
	III	12,0	1,76	—	—	10,4	1,53
	IV	9,8	2,84	—	—	10,9	3,16
Hartgummi .	I	27,7	3,88	—	—	23,6	3,30
	II	22,7	4,54	12,7	2,54	20,9	4,18
	III	15,5	6,00	—	—	13,8	5,34
	IV	22,9	3,34	—	—	20,6	3,01
	V	17,0	3,55	11,0	2,30	17,1	3,57
	VI	12,5	5,21	—	—	11,1	4,63
Holz	I	22,4	3,43	—	—	13,2	2,02
	II	6,8	1,11	—	—	—	—
Nickel	I	10,8	3,45	—	—	11,0	3,52
	II	—	—	—	—	10,9	3,49
Schellack . .	I	23,0	3,47	—	—	22,0	3,32
	II	21,6	6,07	11,6	3,26	19,8	5,56
Schwefel . .	I	27,2	3,54	—	—	25,9	3,37
	II	21,6	5,64	14,0	3,65	21,3	5,56
	III	—	—	—	—	11,7	3,99
	IV	—	—	—	—	12,5	4,55
Siegellack . .	I	25,8	3,66	—	—	25,0	3,55
	II	22,0	6,11	13,3	3,70	20,8	5,78

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst unzweideutig die Thatsache, dass die durch die Reibung erzeugte maximale electrische Dichtigkeit um so kleiner ist, je grösser die Fläche des Reibers. Man kann zunächst vermuthen, dass der Unterschied zwischen den beobachteten Dichtigkeiten nicht sowohl durch die Verschiedenheit der Grösse, als durch die der Form bedingt ist; dass aber die Form für die schliesslich erreichten electrischen Dichtigkeiten wenigstens nur von untergeordneter Bedeutung ist, ergibt sich aus Versuchen, bei welchen Platten von länglicher Form das eine mal der Breite, das andere mal der Länge nach fortgeführt wurden; die hierbei beobachteten Ausschläge A sind im Folgenden zusammengestellt.

		s	Der Breite nach	Der Länge nach
Hartgummi	II	225	20,0	20,4
	III	75	13,2	13,8
	III	150	13,2	12,3
	VI	150	10,6	11,1
Schwefel .	IV	75	12,5	11,0

Um eine Vergleichung der bei den verschiedenen Körpern auftretenden electrischen Dichtigkeiten zu erhalten, kann man die beobachteten Werthe von ε_∞ auf gleichen Inhalt der Reiberflächen reduciren. Es empfiehlt sich zu diesem Zwecke eine Fläche von 5 cm² und mit Bezug auf diese ergeben sich dann die folgenden Werthe.

Maximale electrische Dichtigkeit bei einer Reiberfläche von 5 cm² Inhalt.

Reibung an Wolle	ε_∞	Reibung an Seide	ε_∞
Siegellack	5,70	Siegellack	5,40
Schellack	5,57	Schwefel	5,39
Schwefel	5,48	Schellack	5,12
Hartgummi I—III .	4,82	Hartgummi I—III .	4,43
Bernstein I u. II .	4,60	Bernstein I u. II .	4,40
Bernstein III u. IV	4,18	Bernstein III u. IV	4,11
Hartgummi IV—IV	3,90	Hartgummi IV—VI	3,80
		Glas I u. II . . .	3,18
Glas III u. IV . .	2,65	Glas III u. IV . .	2,90

Bei den Holzplatten, den Nickelplatten und den aus einem Schwefelkrystall geschnittenen Platten ist eine Reduction auf einen Flächeninhalt von 5 cm² nicht ausführbar. Bei einem Flächeninhalt von 7,6 cm² würden die Hartgummiplatten III—VI eine electrische Dichtigkeit $\varepsilon_\infty = 3{,}42$ liefern; es würde also die erste Holzplatte eine electrische Erregung zeigen von derselben Stärke wie die zweite Reihe der Hartgummiplatten. Die bei der Reibung der Nickelplatten an Seide erregte electrische Dichtigkeit stimmt ebenso überein mit der durch die Reibung einer gleich grossen Fläche der ersten Glassorte erzeugten. Die Erregbarkeit der nach der Geradendfläche des Krystalls geschnittenen Schwefelplatte erweist sich als nahezu gleich der Erregbarkeit der zweiten Hartgummisorte; die Erregbarkeit der der Octaëderfläche

parallelen Platte ist geringer. Eine sehr schwache Erregbarkeit zeigt endlich die Holzplatte II.

Aus der Betrachtung der im Vorhergehenden gegebenen Zusammenstellung ergibt sich Folgendes:

Alle Körper, welche mit Wolle und Seide gerieben negativ electrisch werden, geben mit Wolle grössere electrische Dichtigkeiten als mit Seide.

Glas, welches bei der Reibung an Wolle und Seide positiv electrisch wurde, gibt mit Seide eine grössere electrische Dichtigkeit als mit Wolle.

Ordnet man die als Reiber benützten Stoffe nach der bei gleicher reibender Fläche erreichten electrischen Dichtigkeit, so ist, mit einer einzigen kleinen Ausnahme, *die Reihenfolge dieselbe bei Wolle, wie bei Seide.*

Besteht für die Spannungen, welche durch Reibung verschiedenartiger Stoffe an ihrer Oberfläche erzeugt werden, ein dem Volta'schen Spannungsgesetze analoges Gesetz, so würde die Differenz der Dichtigkeiten, welche bei der Reibung eines und desselben Körpers an Wolle und Seide auftreten, der Dichtigkeit entsprechen, welche durch Reibung von Seide an Wolle erzeugt wird.

Den in der vorhergehenden Tabelle enthaltenen Zahlen zufolge schwankt jene Differenz zwischen 0,09 und 0,45; im Mittel ist sie gleich 0,23. *Hiernach lassen sich die Resultate unserer Messungen in der einen Spannungsreihe vereinigen:*

Glas I—II	Glas III—IV	Wolle	Seide	Holz II	Nickel
2,95	2,65	0	0,23		

Hartgummi IV—VI	Bernstein III, IV	Bernstein I, II	Holz I
3,90	4,18	4,60	

Hartgummi I—III	Schwefel	Schellack	Siegellack
4,82	5,48	5,57	5,70.

Die unter den Stoffen stehenden Zahlen geben die electrischen Dichtigkeiten in cm, g, sec, welche bei der Reibung von 5 cm^2 grossen Flächen an Wolle erzeugt wurden.

7. Ueber die Zunahme der electrischen Ladung mit wachsender Reibungsstrecke.

Wir haben im vierten Abschnitte die mit den Hartgummiplatten bei der Reibung an Wolle erhaltenen Beobachtungen mit Hülfe der Exponentialformel:

$$A = A_\infty \left(1 - e^{-\frac{s}{\alpha}}\right)$$

dargestellt. Die Zahl α, welche den Nenner des Exponenten bildet, gibt die Strecke an, über welche der Reiber hinweggeführt werden muss, damit die erreichte Ladung 63 Proc. der schliesslichen Ladung beträgt. In diesem Sinne würde die Angabe der Zahl α auch dann zur Charakterisirung der Versuchsergebnisse dienen, wenn das obige Gesetz nur näherungsweise gültig sein würde. Nur bei einem Theile der Beobachtungen lag eine solche Zahl zusammengehörender Werthe von A und s vor, dass eine Berechnung der Wege α versucht werden konnte. Für diese sind im Folgenden die maximalen electrischen Dichtigkeiten mit den entsprechenden Werthen von α zusammengestellt; die letzteren sind in Centimetern angegeben.

		Wolle		Seide	
		ε_∞	α	ε_∞	α
Bernstein	I	—	—	3,55	39
	III	3,69	41	—	—
Glas	I	—	—	2,31	260
	II	3,21	350	3,35	160
	III	1,76	400	—	—
Hartgummi	I	3,88	43	3,30	22
	II	4,54	30	4,18	55
	III	6,00	25	5,34	15
	IV	3,34	37	3,01	25
	V	3,55	33	3,57	37
	VI	5,21	28	4,63	16
Holz	I	3,43	52	—	—
Nickel	I	3,45	32	—	—
Schellack	I	3,47	46	3,32	35
	II	6,07	63	—	—
Schwefel	I	3,54	83	—	—
	II	5,64	37	—	—
Siegellack	I	—	—	3,55	39

Nimmt man von den in dieser Tabelle enthaltenen Werthen die Mittel, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung, welche eine Vergleichung der den einzelnen Stoffen entsprechenden Wege wenigstens der Grössenordnung nach gestattet.

	Bernstein	Glas	Hartgummi I—III	Hartgummi IV—VI
α (cm)	40	290	32	29

	Holz	Nickel	Schellack	Schwefel	Siegellack
α (cm)	52	32	51	60	39

Hiernach ist die Grössenordnung von α bei der Mehrzahl der Stoffe dieselbe; nur das Glas zeichnet sich aus durch den grossen Betrag, welchen α insbesondere bei der Reibung an Wolle erreicht. Dem entspricht der Umstand, dass bei den Glasplatten die Reibung in der Regel bis zu einer Strecke von 12 m ausgedehnt wurde, um den Maximalbetrag der Ladung zu erhalten, während bei den übrigen Platten eine Strecke von 3 m im allgemeinen genügend war.

Den von mir früher auf theoretischem Wege abgeleiteten Formeln nach müsste zwischen den Grössen ε_∞ und α ein gewisser Zusammenhang bestehen. Bezeichnet man nämlich durch u die Geschwindigkeit, mit welcher der Reiber gegen die geriebene Fläche bewegt wird, durch q den Coëfficienten der Zerstreuung bei der Berührung zwischen Reiber und Reibzeug, durch $\varkappa$ einen Coëfficienten, welcher der electrischen Spannung zwischen den beiden sich berührenden Flächen proportional ist, so würden die Beziehungen stattfinden:

$$\varepsilon_\infty = \frac{\varkappa u}{q} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{u}{q}$$

und es müsste hiernach $\varepsilon_\infty / \alpha$ eine für die Reibung zweier Stoffe charakteristische Constante sein. Man überzeugt sich leicht, dass diese Beziehung durch die in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellten Zahlen nicht bestätigt wird. Es mag dies seine Erklärung zunächst darin finden, dass die Voraussetzungen der Theorie bei den Versuchen nicht erfüllt sind. Diese letztere beruht auf der Annahme einer constanten Geschwindigkeit u. Bei den Versuchen war die Geschwindigkeit am Anfang und Ende der Strecke von 75 cm, welche jeweilig in einem Zuge durchlaufen werden konnte,

jedenfalls geringer als in der Mitte derselben. Die Theorie betrachtet ferner die aneinander geriebenen Flächen als vollkommen isolirend; sie sieht ab von den Electricitätsmengen, welche an die Luft und an die nicht berührten Stellen der geriebenen Oberflächen abgegeben werden; sie nimmt endlich keine Rücksicht auf die Aenderung der Ladungen, welche durch dielectrische Polarisation der Platten bedingt ist. Ausserdem muss aber hervorgehoben werden, dass die Werthe von α, wie sie aus den Beobachtungen abgeleitet wurden, mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet sind. Die für Hartgummi mitgetheilten Tabellen zeigen, dass in den einzelnen Beobachtungsreihen zwar die schliesslich erreichten Ladungen nahezu dieselben sind, dass aber in der Art des Ansteigens der Ladung grosse Verschiedenheiten obwalten. Ferner ist die Zahl der zu der Berechnung von α verwendbaren Werthpaare A, s eine sehr kleine, in den meisten Fällen nur gleich 3, bei Glas gleich 4—6. Durch diese Umstände wird es bedingt, dass die mitgetheilten Werthe von α im allgemeinen nur bis auf 10 Einheiten, bei Glas bis auf 50 Einheiten als richtig zu betrachten sind. Die genauere Bestimmung des Zerstreuungscoëfficienten erscheint als eine Aufgabe von grossem Interesse. Man kann nämlich vermuthen, dass eine Spannungsreihe existirt für die Coëfficienten $\varkappa$; mit dieser Reihe würden die aus der Beobachtung der maximalen Ladung sich ergebenden nur dann übereinstimmen, wenn die Zerstreuung für alle aneinander geriebenen Stoffe die gleiche wäre; Abweichungen verschiedener Reihen können durch die Verschiedenheit der Zerstreuung bedingt sein. Durch die vorhergehenden Untersuchungen ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass der Weg α für Glas wesentlich grösser, die Zerstreuung also wesentlich kleiner ist als bei den anderen Stoffen. Würde man also den Uebergang machen von den maximalen Dichtigkeiten ε_∞ zu den Constanten $\varkappa$, so würde zwar die aufgestellte Reihe dieselbe bleiben, aber es würde das Glas der Wolle erheblich näher rücken.

Es ist endlich zu bemerken, dass die Annahme über die Menge der durch Reibung entwickelten Electricität, welche ich früher als Grundlage für die theoretischen Entwickelungen benützt habe, nur innerhalb gewisser Grenzen richtig

sein kann. Man wird sich nämlich von dem Vorgang bei der Reibung zweier Isolatoren etwa die folgende Vorstellung bilden können. Der Reiber berührt zunächst die geriebene Oberfläche in einer gewissen Anzahl von kleinen Kreisen; in jedem derselben stellt sich eine bestimmte Potentialdifferenz und eine entsprechende Ladung der beiden Isolatoren her. Bei der Fortbewegung des Reibers durchlaufen die Contactkreise an seiner Oberfläche irgend welche Streifen; die electrische Ladung des Reibers nimmt zu proportional mit dem Flächeninhalte dieser Streifen, vorausgesetzt, dass dabei die doppelt berührten Stellen der Oberfläche nur einmal gezählt werden. Die Zunahme des Flächeninhaltes wird zu Anfang der Verschiebung des Reibers proportional gesetzt werden können; später wird sie abnehmen, schliesslich wird die ganze Oberfläche des Reibers von den Streifen bedeckt sein. Jetzt würde das Maximum der Ladung erreicht sein, wenn nicht inzwischen Electricitätsverluste durch Zerstreuung stattgefunden hätten. Es wäre hiernach möglich, dass auch bei fehlender Zerstreuung die Zunahme der electrischen Ladung durch eine Exponentialfunction dargestellt würde; aber der Exponent derselben müsste dann wesentlich durch räumliche Verhältnisse, nicht durch die physische Beschaffenheit der geriebenen Oberflächen bestimmt sein. Verschiedenheiten, wie sie im Vorhergehenden zwischen Glas und den übrigen Körpern hervortraten, werden immer nur durch den Einfluss einer specifischen Zerstreuung zu erklären sein. Wenn nach genügend langer Reibung ein stationärer Zustand sich eingestellt hat, so muss die durch Fortführung des Reibers um die Längeneinheit geschiedene Electricität gleich sein der währenddem zerstreuten, $k = q/u \,.\, \varepsilon_\infty$; ehe der stationäre Zustand erreicht ist, muss die bei jener Verschiebung erzeugte Ladung grösser sein; stellt man sie beispielsweise dar durch einen Ausdruck von der Form $\varkappa + \varkappa' e^{-\alpha s}$, so ergibt sich zur Berechnung der electrischen Ladung des Reibers die Gleichung:

$$\frac{d\varepsilon}{ds} + \frac{q}{u}\varepsilon = \varkappa + \varkappa' e^{-\alpha s},$$

woraus:

$$\varepsilon = \varkappa \frac{u}{q}\left(1 - e^{-\frac{q}{u}s}\right) - \varkappa' \frac{e^{-\frac{q}{u}s} - e^{-\alpha s}}{\frac{q}{u} - \alpha}.$$

Für eine unendlich lang fortgesetzte Reibung ist wie zuvor:

$$\varepsilon_\infty = \varkappa \cdot \frac{u}{q};$$

aber es leuchtet jetzt die Möglichkeit ein, dass $\varkappa$, welches seither als eine Constante betrachtet wurde, gleichfalls von der Zerstreuung q und der Geschwindigkeit u abhängt. Eine Entscheidung wird nur durch weitere Versuche zu gewinnen sein, bei welchen die Geschwindigkeit u genau zu messen und innerhalb weiterer Grenzen zu variiren sein wird.

VIII. *Das thermische Potential für verdünnte Lösungen; von Eduard Riecke.*

(Aus den Gött. Nachr. vom 8. Nov. 1890 mit einem Zusatz mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der folgenden Mittheilung wird zunächst im Anschluss an die Untersuchungen von Planck[1]) das Potential für die Componenten einer verdünnten Lösung berechnet. Es werden sodann die gefundenen Werthe benützt, um die Gesetze der *Dampfspannungs-, Gefrierpunkts- und Löslichkeitserniedrigung, der Dissociation in verdünnter Lösung, der Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, das Gesetz des osmotischen Druckes* und *das Henry Dalton'sche Gesetz* zu ermitteln. Es deckt sich demnach der Inhalt der folgenden Zeilen zu einem Theile mit den Untersuchungen, welche Planck über verdünnte Lösungen angestellt hat; es schien mir aber nicht überflüssig, zu zeigen, wie die betreffenden Beweise auf dem Boden der Potentialtheorie zu führen sind. Dass die analytischen Entwickelungen, wie sie in der Theorie von Planck sich gestalten, jederzeit in die Potentialtheorie übertragen werden können, ergibt sich daraus, dass der Unterschied der beiden Theorieen zunächst als ein rein formaler aufgefasst werden kann. Mit Bezug hierauf möge noch Folgendes bemerkt werden.

Die Theorie von Gibbs geht aus von der Gleichung:

$$d\varepsilon = Td\eta - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots,$$

in welcher die Entropie η, das Volumen v, und die Massen m der chemischen Componenten als unabhängige Veränderliche erscheinen; den Uebergang zu den Variabeln p, T, m_1, $m_2 \ldots$ macht Gibbs durch die Einführung der Function $\zeta = \varepsilon - \eta T + pv$, für welche:

$$d\zeta = -\eta dT + vdp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots$$

und

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \mu_1, \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial m_2} = \mu_2, \ldots$$

1) Planck, Wied. Ann. 32. p. 485. 1887.

Die Function ζ ist gleich der von Planck benützten Function Φ negativ genommen und multiplicirt mit der absoluten Temperatur. Der Vorzug, welchen die Darstellung von Gibbs besitzt, beruht auf der Einführung des Namens „Potential" für die Differentialquotienten μ, auf der Einfachheit des Ausdruckes, welcher hierdurch für den fundamentalen Satz der Theorie, auf der Uebersichtlichkeit des Schemas, welches für die weiteren Rechnungen gewonnen wird.

Setzt man nach Gibbs die Energie gleich einer homogenen Function der Entropie η, des Volumens v, der Massen $m_1, m_2, \ldots$ der einzelnen Phasen oder chemischen Componenten, und bestimmt man den Zuwachs der Energie durch den obigen Ausdruck, so ergeben sich die weiteren Gleichungen:

$$\varepsilon = T\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \cdots$$
$$0 = \eta\, dT - v\, dp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \cdots$$

Gleichgewicht ist vorhanden, wenn:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots = 0.$$

Der natürliche Process verläuft so, dass:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \cdots < 0.$$

Da für jede einzelne chemische Componente die Beziehung erfüllt sein muss $\Sigma dm = 0$, so ergibt sich weiter der Satz:

Zwischen den Phasen eines aus mehreren physikalisch und chemisch verschiedenen Theilen zusammengesetzten Systemes besteht Gleichgewicht, wenn das Potential jeder einzelnen chemischen Componente in allen Phasen je einen und denselben Werth hat.

I. Potentiale der Componenten eines Gasgemisches.

Der ganze von den Gasen eingenommene Raum sei v; die Massen der einzelnen Gase $m_1, m_2, m_3 \ldots$, ihre Partialdrucke $p_1, p_2, p_3 \ldots$, ihr Gesammtdruck p; bezeichnen wir durch $n_1, n_2, n_3 \ldots$ die Anzahl der Grammmolecüle, welche von den einzelnen Gasen in dem Volumen v enthalten sind, so ergibt sich für Gramm und Centimeter als Einheiten nach dem Boyle-Gay Lussac'schen Gesetz:

$$vp_1 = 84511\, n_1 T, \quad vp_2 = 84511\, n_2 T, \ \ldots \qquad \text{und}$$

$$(1) \qquad vp = 84511\,(n_1 + n_2 + n_3 + \cdots) T.$$

Verstehen wir unter c_{p1}, c_{v1}, c_{p2}, c_{v2}, ... die specifischen Wärmen der einzelnen Componenten, unter R_1, R_2, ... die denselben nach dem Boyle-Gay Lussac'schen Gesetze entsprechenden Constanten, so sind ihre Potentiale gegeben durch die Ausdrücke:

$$\mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \tfrac{m_1}{v} - \mathfrak{A} c_{v1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\},$$

$$\mu_2 = E_2 + T\left\{R_2 \log \tfrac{m_2}{v} - \mathfrak{A} c_{v2} \log T + \mathfrak{A} c_{p2} - H_2\right\},$$

. . . . . .

Hier sind die E und H Constante, deren Werthe lediglich von den Normalzuständen der einzelnen Componenten abhängen, $\mathfrak{A}$ das mechanische Aequivalent der Wärme, T die Temperatur.

Setzen wir für v den aus der Gleichung (1) sich ergebenden Werth, so erhalten wir:

$$\mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \tfrac{m_1 p}{84511 \Sigma n} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\}$$

oder, wenn wir durch γ_1 das Moleculargewicht der ersten Componente bezeichnen:

$$\mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \tfrac{\gamma_1 p}{84511} + R_1 \log \tfrac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\}.$$

Nun ist $\gamma_1 R_1 = 84511$, und somit:

$$(2) \quad \mu_1 = E_1 + T\left\{R_1 \log \tfrac{p}{R_1} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + R_1 \log \tfrac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots} + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1\right\}.$$

Durch entsprechende Ausdrücke werden die Potentiale der übrigen Componenten dargestellt.

II. Potentiale der Componenten einer verdünnten Lösung.

Nach dem Vorgange von Planck[1]) setzen wir die Energie ε und das Volumen v der Lösung gleich linearen Functionen der Massen der einzelnen Componenten:

$$\varepsilon = m_1 \varepsilon_1 + m_2 \varepsilon_2 + m_3 \varepsilon_3 \cdots$$

$$v = m_1 v_1 + m_2 v_2 + m_3 v_3 \cdots$$

1) Planck, l. c. p. 486.

Für die Entropie der Lösung ergibt sich dann ein Ausdruck von der Form:

$$\eta = m_1(\eta_1 + k_1) + m_2(\eta_2 + k_2) + \cdots$$

wo die Grössen $\eta_1, \eta_2 \ldots$ nur von p und T, die Integrationsconstanten $k_1, k_2 \ldots$ nur von den Massen m abhängig sind. Nun genügen die Potentiale $\mu_1, \mu_2 \ldots$ der einzelnen Componenten der Differentialgleichung:

$$(3)\quad \begin{cases} m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \cdots = v\,dp - \eta\,dT \\ \qquad\qquad = m_1(v_1 dp - \eta_1 dT - k_1 dT) \\ \qquad\qquad + m_2(v_2 dp - \eta_2 dT - k_2 dT) \\ \qquad\qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Da diese Gleichung für alle möglichen Werthe von $m_1, m_2 \ldots$ erfüllt sein muss, so ergibt sich:

$$d\mu_1 = v_1 dp - \eta_1 dT - k_1 dT,$$
$$d\mu_2 = v_2 dp - \eta_2 dT - k_2 dT$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

und hieraus:

$$\mu_1 = M_1 - k_1 T, \quad \mu_2 = M_2 - k_2 T, \ldots.$$

Uebertragen wir die von Planck mit Bezug auf die Entropie geführte Untersuchung auf das Potential, so ergibt sich, dass das in μ_1 auftretende Glied $-k_1 T$ mit demjenigen Terme des Potentials der gasförmigen Componente übereinstimmen muss, welcher von den Massen, beziehungsweise den Anzahlen der Grammmolecüle abhängig ist. Die Grössen k müssen also die Werthe besitzen:

$$k_1 = -R_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}, \quad k_2 = -R_2 \log \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}.$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Für die Potentiale der einzelnen Componenten der Lösung ergeben sich somit die Gleichungen:

$$(4)\quad \mu_1 = M_1 + R_1 T \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \ldots}, \quad \mu_2 = M_2 + R_2 T \log \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \ldots},$$

in welchen die Grössen $M_1, M_2, \ldots$ nur abhängig sind von p und T.

Zu dem Falle einer verdünnten Lösung, bei welcher die erste Componente durch das Lösungsmittel gebildet wird, gelangen wir, wenn wir die Zahlen $n_2, n_3 \ldots$ als sehr klein annehmen gegenüber von n_1. *Für das Potential des Lösungsmittels ergibt sich dann der Ausdruck:*

$$(4') \qquad \mu_1 = M_1 - R_1 \frac{n_2 + n_3 + \cdots}{n_1} T.$$

Hier ist M_1 nichts anderes als das Potential des reinen Lösungsmittels, entsprechend den gegebenen Werthen von Temperatur und Druck, und kann daher durch den Ausdruck dargestellt werden:

$$(5) \qquad M_1 = E_1 + T(\mathfrak{A} c_{p1} - H_1 - \mathfrak{A} c_{p1} \log T) + \frac{v}{m_1} p.$$

III. Anwendung der Theorie von Gibbs auf verdünnte Lösungen.

1. Erniedrigung der Dampfspannung.

Die Temperatur werde constant erhalten auf dem Betrage T. Dann wird die Dampfspannung p_0 des reinen Lösungsmittels nach dem Fundamentalsatze bestimmt durch die Gleichung:

$$\mu(p_0, T) = \mu'(p_0, T),$$

wo μ und μ' die Potentiale des Lösungsmittels im gasförmigen und flüssigen Zustand bezeichnen. Es werden nun in dem gegebenen Mittel geringe Mengen irgend welcher Körper gelöst, sodass auf n Grammmolecüle des Lösungsmittels n_1, n_2, n_3 ... Grammmolecüle von denselben kommen; ist die hierdurch bedingte Erniedrigung der Dampfspannung gleich π, so ist das neue Potential der gasförmigen Phase des Lösungsmittels gleich:

$$\mu(p_0 - \pi, T) = \mu(p_0, T) - \frac{\partial \mu}{\partial p_0} \pi.$$

Andererseits ist das neue Potential der flüssigen Phase:

$$\mu'(p_0 - \pi, T) - R \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n} T$$

$$= \mu'(p_0, T) - \frac{\partial \mu'}{\partial p_0} \pi - R \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n} T.$$

Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ist vorhanden, wenn das Potential des Lösungsmittels in beiden denselben Werth besitzt. Es ergibt sich somit die Bedingung:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p_0} - \frac{\partial \mu'}{\partial p_0}\right) \pi = R \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}{n} T.$$

Im Falle einer einzigen Componente ist aber nach Gl. 3) $\partial\mu/\partial p_0 = v/m$, $\partial\mu'/\partial p_0 = v'/m'$, wo v und v' die Volumina,

m und m' die Massen der beiden Phasen bezeichnen; vernachlässigen wir v'/m' gegen v/m, so ergibt sich:

$$\frac{v}{m}\pi = R\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}T,$$

oder mit Rücksicht auf das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz:

$$\frac{\pi}{p_0} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}.$$

Vernachlässigt man die Aenderung, welche das Potential der flüssigen Phase durch die Aenderung des Druckes erleidet, so ergibt sich mit Hülfe des im ersten Abschnitte gegebenen Ausdruckes für das Potential eines gasförmigen Körpers *die allgemeiner gültige Beziehung:*

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n + n_1 + n_2 + \cdots}{n} \quad \text{oder} \quad \frac{\pi}{p} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n},$$

wo p der erniedrigte Dampfdruck.

Nimmt man den Druck constant, die Temperatur variabel, so ergibt sich mit Rücksicht auf die Beziehung $\partial\mu/\partial T = -\eta/m$ das Gesetz der Siedepunktserhöhung ϑ:

$$\frac{\vartheta W}{R\Theta_0^2} = \frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n},$$

wo W die Verdampfungswärme, Θ_0 der normale Siedepunkt.

2. Gefrierpunktserniedrigung.

Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird bestimmt durch die Gleichung:

$$\mu'(p, T_0) = \mu''(p, T_0),$$

wo μ'' das Potential der festen Phase bezeichnet. Durch Lösung von n_1, n_2, n_3 ... Grammmolecülen irgend welcher anderer Körper in n Grammmolecülen des Lösungsmittels wird der Gefrierpunkt erniedrigt um τ; die neuen Potentiale sind:

$$\mu'(p, T_0 - \tau) - RT_0\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n} = \mu'(p, T_0) - \frac{\partial\mu'}{\partial T_0}\tau - RT_0\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n},$$

$$\mu''(p, T_0 - \tau) = \mu''(p, T_0) - \frac{\partial\mu''}{\partial T_0}\tau.$$

Die Gleichsetzung der Potentiale gibt:

$$\left(\frac{\partial\mu''}{\partial T_0} - \frac{\partial\mu'}{\partial T_0}\right)\tau = RT_0\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n}$$

oder mit Benutzung von Gl. 3):

$$\left(\frac{\eta}{m} - \frac{\eta''}{m''}\right)\tau = RT_0 \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}.$$

Bezeichnen wir durch Q die Schmelzwärme für die Gewichtseinheit des Lösungsmittels, so ergibt sich:

$$\frac{\tau Q}{RT_0^2} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}.$$

Benutzen wir als Einheit der Kraft den Druck von 1 g auf 1 cm², so ist für Wasser als Lösungsmittel $Q = 80 \times 42800$, $R = 84511/18 = 4695$ und somit:

$$\frac{\tau}{102} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}.$$

3. Dissociation in verdünnter Lösung.

In der Lösung sei eine beliebige Zahl von Stoffen enthalten, welche der Dissociation, bezw. der wechselseitigen Umwandlung fähig sind; wir bezeichnen sie durch $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$, $\mathfrak{S}_d$ ... Dieselben seien in bekannter Weise zusammengesetzt aus einer gewissen Zahl anderer Stoffe, welche ihrerseits bei allen in der Lösung vor sich gehenden Umwandlungen völlig unzersetzt bleiben mögen; wir bezeichnen diese letzteren durch $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ ...

Die chemische Zusammensetzung der Componenten $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$, $\mathfrak{S}_d$ ... sei gegeben durch die Formeln:

$$\begin{aligned} a\mathfrak{S}_a &= \alpha_1\mathfrak{S}_1 + \alpha_2\mathfrak{S}_2 + \alpha_3\mathfrak{S}_3 + \dots \\ b\mathfrak{S}_b &= \beta_1\mathfrak{S}_1 + \beta_2\mathfrak{S}_2 + \beta_3\mathfrak{S}_3 + \dots \\ c\mathfrak{S}_c &= \gamma_1\mathfrak{S}_1 + \gamma_2\mathfrak{S}_2 + \gamma_3\mathfrak{S}_3 + \dots \\ d\mathfrak{S}_d &= \delta_1\mathfrak{S}_1 + \delta_2\mathfrak{S}_2 + \delta_3\mathfrak{S}_3 + \dots \\ &\dots\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Bezeichnen wir durch μ_a, μ_b, μ_c, μ_d ... die Potentiale der in der Lösung befindlichen Componenten, durch m_a, m_b, m_c, m_d ... die von denselben vorhandenen Massen, so besteht Gleichgewicht, wenn:

$$\mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \mu_d dm_d + \dots = 0$$

vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel selbst an den Reactionen der gelösten Stoffe nicht betheiligt ist. Nun sind aber die Veränderungen der Massen m der Bedingung unterworfen, dass durch dieselben die Masse der Stoffe $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ ... nicht verändert werden kann. Wir erhalten somit für die Variationen dm_a, dm_b, dm_c, dm_d ... die Gleichungen:

$$\frac{\alpha_1}{a}dm_a + \frac{\beta_1}{b}dm_b + \frac{\gamma_1}{c}dm_c + \frac{\delta_1}{d}dm_d + \ldots = 0$$
$$\frac{\alpha_2}{a}dm_a + \frac{\beta_2}{b}dm_b + \frac{\gamma_2}{c}dm_c + \frac{\delta_2}{d}dm_d + \ldots = 0$$
$$\frac{\alpha_3}{a}dm_a + \frac{\beta_3}{b}dm_b + \frac{\gamma_3}{c}dm_c + \frac{\delta_3}{d}dm_d + \ldots = 0$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Durch diese werden die Verhältnisse der dm im allgemeinen nur dann bestimmt, wenn ihre Zahl um die Einheit kleiner ist als die Zahl der Componenten a, b, c, d ... Die Zahl der Gleichungen stimmt überein mit der Zahl der Stoffe $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ ... *Die Verhältnisse der chemischen Umwandlung sind also im allgemeinen nur dann in eindeutiger Weise bestimmt, wenn die Zahl der unveränderlichen Bestandtheile um eins kleiner ist, als die Zahl der veränderlichen Componenten.* Verstehen wir unter λ_1, λ_2, λ_3 ... gewisse unbekannte Factoren, so erhalten wir aus den obigen Bedingungen die Formeln:

$$\mu_a + \lambda_1\frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2\frac{\alpha_2}{a} + \lambda_3\frac{\alpha_3}{a} + \cdots = 0,$$
$$\mu_b + \lambda_1\frac{\beta_1}{b} + \lambda_2\frac{\beta_2}{b} + \lambda_3\frac{\beta_3}{b} + \cdots = 0,$$
$$\mu_c + \lambda_1\frac{\gamma_1}{c} + \lambda_2\frac{\gamma_2}{c} + \lambda_3\frac{\gamma_3}{c} + \cdots = 0,$$
$$\mu_d + \lambda_1\frac{\delta_1}{d} + \lambda_2\frac{\delta_2}{d} + \lambda_3\frac{\delta_3}{d} + \cdots = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Ist die im Vorhergehenden besprochene Bedingung erfüllt, so ist die Zahl dieser Gleichungen um Eins grösser, als die Zahl der unbekannten Factoren λ_1, λ_2, λ_3 ... und wir erhalten durch Elimination derselben eine Gleichung von der Form:

$$A\mu_a + B\mu_b + \Gamma\mu_c + \Delta\mu_d + \cdots = 0.$$

Setzen wir für die Potentiale die in den Gleichungen (4) aufgestellten Ausdrücke, so ergibt sich:

$$\log n_a^{AR_a} n_b^{BR_b} n_c^{\Gamma R_c} \ldots = \log N^{AR_a + BR_b + \Gamma R_c + \ldots} - \frac{AM_a + BM_b + \Gamma M_c + \ldots}{T}.$$

Die auf der linken Seite dieser Gleichung stehende Function der Zahlen n ist dieselbe, wie in dem Falle einer Mischung gasförmi-

ger Componenten, die auf der rechten Seite stehende Function von T ist eine andere.

Die Gleichungen:

$$\frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \cdots = 0,$$
$$\frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \cdots = 0,$$
$$\frac{\alpha_3}{a} dm_a + \frac{\beta_3}{b} dm_b + \frac{\gamma_3}{c} dm_c + \cdots = 0,$$

bestimmen die Verhältnisse der dm_a, dm_b, dm_c ... auch bei gleicher Zahl der veränderlichen Componenten $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$ ... und der unveränderlichen Bestandtheile $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ ..., sobald die Determinante:

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha_1}{a} & \frac{\beta_1}{b} & \frac{\gamma_1}{c} \cdots \\ \frac{\alpha_2}{a} & \frac{\beta_2}{b} & \frac{\gamma_2}{c} \cdots \\ \frac{\alpha_3}{a} & \frac{\beta_3}{b} & \frac{\gamma_3}{c} \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix}$$

verschwindet. *Es ist dies der Fall bei den Umsetzungen infolge doppelter Wahlverwandtschaft und das Problem der Dissociation ist daher auch in diesem Falle ein vollkommen bestimmtes.*

Wir betrachten noch *zwei allgemeinere Fälle von Dissociation.* Zunächst nehmen wir an, *es sei der eine der in der Lösung befindlichen Körper,* etwa $\mathfrak{S}_a$, *gleichzeitig auch in festem und in gasförmigem Zustand vorhanden.* Wir bezeichnen die Massen, welche den verschiedenen Zuständen entsprechen, durch m_a, m_a', m_a'', die Potentiale durch μ_a, μ_a', μ_a''. Wir erhalten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\mu_a dm_a + \mu_a' dm_a' + \mu_a'' dm_a'' + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \cdots = 0,$$
$$\frac{\alpha_1}{a}(dm_a + dm_a' + dm_a'') + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \cdots = 0,$$
$$\frac{\alpha_2}{a}(dm_a + dm_a' + dm_a'') + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \cdots = 0,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

woraus:

$$\mu_a + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \cdots = 0, \quad \mu_b + \lambda_1 \frac{\beta_1}{b} + \lambda_2 \frac{\beta_2}{b} + \cdots = 0,$$

$$\mu_a' + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \cdots = 0, \quad \mu_c + \lambda_1 \frac{\gamma_1}{c} + \lambda_2 \frac{\gamma_2}{c} + \cdots = 0,$$

$$\mu_a'' + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \cdots = 0,$$

. . . . . .

Man sieht sofort, dass $\mu_a'' = \mu_a' = \mu_a$ und dass ausserdem zwischen den Potentialen μ_a, μ_b, μ_c ... dieselben Beziehungen bestehen wie früher.

Allgemein ergibt sich das Resultat: Wenn irgend welche Componenten ausser in der Lösung noch in festem oder gasförmigem Zustand vorhanden sind, so wird dadurch die Beziehung zwischen den Potentialen der gelösten Bestandtheile nicht verändert, es tritt zu derselben nur noch die Bedingung hinzu, dass für jede Componente das Potential in den verschiedenen Phasen denselben Werth besitzen muss.

Wir behandeln endlich noch den *Fall, dass die chemische Reaction in der Lösung keine bestimmte ist*, d. h. dass die Zahl der unveränderlichen Bestandtheile um mehr als Eins kleiner ist, als die Zahl der veränderlichen Componenten. Wir erhalten in diesem Falle die Gleichungen:

$$\mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \cdots = 0,$$

$$\frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \cdots = 0,$$

$$\frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma}{c} dm_c + \cdots = 0.$$

. . . . . .

Nehmen wir an, die Zahl der unveränderlichen Bestandtheile $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$ ... sei um 2 kleiner, als die Zahl der Componenten $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_c$ ... Die Zahl der Bedingungsgleichungen, welche sich auf Grund der stöchiometrischen Verhältnisse für die Zuwüchse dm_a, dm_b, dm_c ... ergeben, ist dann gleichfalls um 2 kleiner als die Zahl der dm; werden 2 von den Zuwüchsen dm willkürlich gewählt, so sind die übrigen bestimmt. Wir können zunächst den Zuwachs dm_a gleich Null setzen; die ihm entsprechende chemische Componente scheidet dann aus der Reaction aus, diese verläuft in vollkommen eindeutiger Weise zwischen den übrigen Com-

ponenten und ihre Potentiale genügen der früher entwickelten Gleichung; eine zweite solche Gleichung erhalten wir, wenn wir $dm_b = 0$ setzen u. s. f. Am übersichtlichsten ergibt sich das System der von den Potentialen zu erfüllenden Gleichungen, wenn man zu dem System der Bedingungsgleichungen der dm noch eine lineare homogene Gleichung zwischen dm_a, dm_b, dm_c ... hinzufügt:

$$u\,dm_a + v\,dm_b + w\,dm_c + \cdots = 0.$$

Die Zahl der Gleichungen stimmt dann überein mit der Zahl der Zuwüchse; bildet man nun die Determinante der Coëfficienten, so erhält man die gesuchten Gleichungen, indem man die Unterdeterminanten nach u, v, w . . . gleich Null setzt.

Ein einfaches Beispiel für den zuletzt betrachteten Fall gibt *die Dissociation zweier binärer Electrolyte mit einem gemeinsamen Bestandtheil.* Die stöchiometrischen Gleichungen sind:

$$a\mathfrak{S}_a = \alpha_1\mathfrak{S}_1 + \alpha_3\mathfrak{S}_3, \qquad b\mathfrak{S}_b = \beta_2\mathfrak{S}_2 + \beta_3\mathfrak{S}_3,$$

wo $\alpha_3 = \beta_3$. Bezeichnet man mit n_a, n_b die Anzahlen der nicht dissociirten g-Molecüle, mit n_1, n_2, n_3 die Zahl der durch Dissociation gebildeten g-Molecüle von $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$, $\mathfrak{S}_3$, mit N die Zahl der g-Molecüle des Lösungsmittels, so ergeben sich die Gleichungen:

$$n_1 n_3 = N k_a n_a, \qquad n_2 n_3 = N k_b n_b,$$

wo $n_3 = n_1 + n_2$; wir bezeichnen ferner durch $N_a = n_a + n_1$, $N_b = n_b + n_2$ die Zahl der ursprünglich vorhandenen g-Molecüle der Stoffe $\mathfrak{S}_a$ und $\mathfrak{S}_b$. Zunächst ergibt sich:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{k_a(N_a - n_1)}{k_b(N_b - n_2)}.$$

Setzt man hiernach:

$$n_1 = x k_a (N_a - n_1), \qquad n_2 = x k_b (N_b - n_2),$$

so ergibt sich:

$$n_1 = \frac{k_a N_a x}{1 + k_a x}, \qquad n_a = \frac{N_a}{1 + k_a x};$$

$$n_2 = \frac{k_b N_b x}{1 + k_b x}, \qquad n_b = \frac{N_b}{1 + k_b x}.$$

Die Dissociationsgrade werden:

$$y_a = \frac{k_a x}{1 + k_a x}, \qquad y_b = \frac{k_b x}{1 + k_b x}.$$

Endlich ergibt sich zur Bestimmung von x die Gleichung:

$$\left(\frac{k_a N_a}{1 + k_a x} + \frac{k_b N_b}{1 + k_b x}\right) x^2 = N.$$

Befindet sich in der Lösung nur der eine Electrolyt, etwa $\mathfrak{S}_a$, so gelten die auf Molecülzahlen und Dissociationsgrade sich beziehenden Gleichungen unverändert, nur die Gleichung zur Bestimmung von x wird eine andere, nämlich:

$$\frac{k_a N_a x^2}{1 + k_a x} = N.$$

Betrachtet man N als eine veränderliche Ordinate, so gehen die durch die vorhergehenden Gleichungen bestimmten Curven für sehr kleine Werthe von x und N in Parabeln über, welche durch die Gleichungen gegeben sind:

$$(k_a N_a + k_b N_b) x^2 = N \quad \text{und} \quad k_a N_a x^2 = N.$$

Für sehr grosse Werthe von x und N werden die Curven geradlinig und zwar sind ihre Richtungstangenten gegen die x-Axe gegeben durch $N_a + N_b$, beziehungsweise N_a.

Aus dem hierdurch bestimmten Verlauf der durch die beiden Gleichungen dargestellten Curven ergibt sich, dass bei gegebenem Werthe von N die zweite Gleichung einen grösseren Werth von x liefert als die erste. Daraus folgt aber weiter der Satz:

Wird der Lösung eines Electrolyten ein zweiter Electrolyt zugesetzt, welcher mit dem ersten ein Ion gemeinschaftlich besitzt, so wird der Dissociationsgrad des ersten vermindert.

Dieser Satz wurde von Nernst[1]) und Arthur Noyes[2]) einer experimentellen Prüfung unterworfen. Die Verhältnisse der angestellten Versuche waren aber einfacher insofern, als bei denselben gesättigte Lösungen zur Anwendung kamen. Dadurch ergeben sich für die Potentiale der gelösten und nicht dissociirten Componenten noch zwei weitere Gleichungen, welche sich auf die Form bringen lassen $n_a = N l_a$ und

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 372. 1889.
2) A. Noyes, Inauguraldiss. Leipzig 1890.

$n_b = Nl_b$, unter l_a und l_b zwei nur von Temperatur und Druck abhängende Grössen verstanden.[1])

4. Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von den beiden Lösungsmitteln, welche sich wechselseitig nicht lösen sollen, seien N und N' g-Molecüle gegeben; in dem ersten seien n, in dem zweiten n' g-Molecüle eines dritten Körpers gelöst. Gleichgewicht ist vorhanden, wenn:

$$M(p, T) + RT \log \frac{n}{N} = M'(p, T) + RT \log \frac{n'}{N'}.$$

Die Brüche n/N und n'/N' bezeichnen wir als die Löslichkeitscoëfficienten des dritten Körpers. Setzen wir sie gleich λ und λ', so ergibt sich:

$$\log \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{1}{RT}\left\{ M'(p, T) - M(p, T) \right\}.$$

Das Verhältniss der Löslichkeiten bleibt dasselbe, welches auch die Concentrationen, d. h. die Werthe von n und n' sind. *Dies gilt nicht mehr, wenn der gelöste Stoff in dem einen der beiden Lösungsmittel der Dissociation unterworfen ist.* Wir nehmen an, dass von den n g-Molecülen des Stoffes, welche sich in dem ersten Lösungsmittel befinden, n_1 nicht dissociirt, n_2 dissociirt seien und zwar so, dass jedes Molecül in zwei zerfalle. Wir erhalten dann die Gleichungen:

$$\frac{n_1}{N} \cdot \frac{N'}{n'} = A, \qquad \left(\frac{n_2}{N}\right)^2 \cdot \frac{N}{n_1} = B,$$

wo A und B gewisse Functionen von Druck und Temperatur. Die Löslichkeitscoëfficienten sind:

$$\lambda = \frac{n_1 + n_2}{N} \quad \text{und} \quad \lambda' = \frac{N'}{n'}.$$

Wir erhalten:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = A + \sqrt{\frac{AB}{\lambda'}}.$$

Bezeichnen wir den Dissociationsgrad des Stoffes in dem ersten Lösungsmittel durch $x = n_2/(n_1 + n_2)$ so ergibt sich:

---

1) Vgl. noch: Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. **2.** p. 284. 1888; **5.** p. 1. 1890.

$$x = \sqrt{AB}\,\frac{\sqrt{\lambda'}}{\lambda} = \frac{1}{1+\sqrt{\frac{A}{B}\lambda'}}.$$

Der Dissociationsgrad nimmt ab mit wachsender Concentration.

Noch etwas complicirter gestalten sich die Verhältnisse in dem von Nernst[1]) behandelten Falle, in welchem *der gelöste Körper in beiden Lösungsmitteln der Dissociation unterworfen ist.* Wir beschränken uns dabei, mit Beziehung auf die von Nernst ausgeführten Experimentaluntersuchungen, auf die Dissociation eines Molecüles in zwei unter sich gleiche. Es seien wieder N und N' die Anzahlen der g-Molecüle, welche von den beiden Lösungsmitteln gegeben sind, n_1 sei die Zahl der normalen, n_2 die Zahl der dissociirten Molecüle in dem ersten Lösungsmittel; n_1' und n_2' haben dieselbe Bedeutung für das zweite Mittel. Bezeichnen wir das Moleculargewicht für die normalen Molecüle durch γ_1, für die durch Dissociation entstehenden durch γ_2, so ist $\gamma_2 = \gamma_1/2$. Ist R_1 die Constante des Gasgesetzes für die normalen Molecüle, R_2 dieselbe Constante für die durch Dissociation gebildeten, so ist $R_1\gamma_1 = R_2\gamma_2$, also $R_2 = 2R_1$. Die Werthe der vier in Betracht zu ziehenden Potentiale sind:

$$\mu_1 = M_1(p,T) + R_1 T \log\frac{n_1}{N}, \qquad \mu_1' = M_1'(p,T) + R_1 T \log\frac{n_1'}{N'}$$

$$\mu_2 = M_2(p,T) + R_2 T \log\frac{n_2}{N}, \qquad \mu_2' = M_2'(p,T) + R_2 T \log\frac{n_2'}{N'}.$$

Zwischen denselben bestehen die vier Gleichungen:

$$\mu_1 - \mu_1' = 0, \qquad \mu_2 - \mu_2' = 0$$
$$\mu_2 - \mu_1 = 0, \qquad \mu_2' - \mu_1' = 0.$$

Dieselben sind nicht voneinander unabhängig, denn wenn man von der Summe der beiden links stehenden die Summe der beiden rechts stehenden abzieht, so ist das Resultat Null. Die Auflösung der Gleichungen gibt:

$$\frac{n_1}{n_1'} = \frac{N}{N'}e^{\frac{M_1'-M_1}{R_1T}} = \frac{N}{N'}l_1; \qquad \frac{n_2}{n_2'} = \frac{N}{N'}e^{\frac{M_2'-M_2}{R_2T}} = \frac{N}{N'}l_2,$$

$$\frac{n_2^2}{n_1} = Ne^{\frac{M_1-M_2}{R_1T}} = Nk; \qquad \frac{n_2'^2}{n_1'} = N'e^{\frac{M_1'-M_2'}{R_1T}} = N'k'.$$

1) Nernst, Gött. Nachr. 1890. Nr. 12.

Die nur von p und T abhängenden Grössen l_1 und l_2 können wir als Theilungsconstanten, die ebenfalls nur von p und T abhängenden Grössen k und k' als Dissociationsconstanten bezeichnen. Zwischen denselben besteht die Beziehung:

$$\frac{l_2^2}{l_1} = \frac{k}{k'}.$$

Bezeichnen wir die Dissociationsgrade in den beiden Lösungsmitteln durch

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2},$$

so wird:

$$\frac{x^2(n_1 + n_2)}{1 - x} = Nk. \qquad \frac{x'^2(n_1' + n_2')}{1 - x'} = N'k'.$$

Somit das Theilungsverhältniss:

$$\frac{n_1 + n_2}{n_1' + n_2'} = \frac{x'^2(1 - x)}{x^2(1 - x')} \cdot \frac{Nk}{N'k'}.$$

Da die Dissociationsgrade abhängig sind von der Concentration, so gilt gleiches von dem Theilungsverhältniss. Von den mannigfachen Ausdrücken, welche für dieses letztere aus den obigen Gleichungen abgeleitet werden können, möge noch der folgende angeführt werden:

$$\frac{n_1 + n_2}{n_1' + n_2'} = \frac{N}{N'} \frac{\sqrt{n_1} + \sqrt{Nk}}{\frac{\sqrt{n_1}}{l_1} + \frac{\sqrt{Nk}}{l_2}},$$

durch welchen das Theilungsverhältniss in seiner Abhängigkeit von der Zahl der normalen Molecüle in dem ersten Lösungsmittel dargestellt wird.

Betrachtet man n_1, n_2, n_1', n_2', k, k', l_1, l_2 als Unbekannte, so müssen zu den obigen Gleichungen noch vier weitere hinzugefügt werden, um ihre Berechnung zu ermöglichen. Nernst hat zu diesem Zwecke die Gesammtzahl der in den beiden Lösungsmitteln enthaltenen g-Molecüle bestimmt $n_1 + n_2 = c_1$, $n_1' + n_2' = c_2'$; ferner betrachtet er k und l_1 als gegeben.

5. Gesetz des osmotischen Druckes.

Dieses Gesetz ist kürzlich von Planck[1]) aus den allgemeinen Principien der Thermodynamik hergeleitet worden.

1) Planck, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 187. 1890.

Ich füge im Folgenden den auf der Benutzung des Potentiales beruhenden Beweis hinzu, welchen ich schon vor längerer Zeit gefunden hatte. Im Inneren einer von einer halbdurchlässigen Membran umschlossenen Zelle befinde sich eine Lösung, in welcher auf n g-Molecüle des Lösungsmittels n_1, n_2, $n_3 \ldots$ g-Molecüle der gelösten Körper kommen; der Druck sei p; ausserhalb der Zelle stehe das reine Lösungsmittel unter dem Drucke p_0. Ist Gleichgewicht vorhanden, so muss das Potential des Lösungsmittels zu beiden Seiten der Zellwand nach Gibbs[1]) denselben Werth haben; es ergibt sich somit die Gleichung:

$$M(p, T) - RT\frac{n_1 + n_2 + \cdots}{n} = M(p_0, T),$$

oder mit Rücksicht auf den für M in Gleichung (5) gegebenen Werth:

$$\frac{v}{m}(p - p_0) = \frac{RT}{n}(n_1 + n_2 + \cdots).$$

Verstehen wir unter v das Volumen der Zelle, unter m das Gewicht des in derselben enthaltenen Lösungsmittels, so ist m/n gleich dem Moleculargewicht des Lösungsmittels und demnach $R\,m/n = 84511$; *somit ergibt sich für den osmotischen Druck* $p - p_0 = \pi$ *die Gleichung des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes:*

$$v\pi = 84511\,(n_1 + n_2 + \cdots)\,T.$$

Diesem Resultat entsprechend liegt es nahe, die Ursache des osmotischen Druckes in den Stössen zu suchen, welche von den Molecülen des gelösten Körpers auf die Membran ausgeübt werden. Dass nach dieser von van t'Hoff begründeten Anschauung der osmotische Druck in der That gleich ist der Differenz der hydrostatischen Drucke zu beiden Seiten der Membran ergibt sich aus der folgenden Ueberlegung. Die Zelle sei hergestellt aus einer durch die Membran unten verschlossenen Glasröhre, welche mit Salzlösung gefüllt und in ein mit dem Lösungsmittel gefülltes Gefäss gestellt wird. Die freie Oberfläche der Salzlösung wird durch die gegen sie gerichteten Stösse gehoben, bis der Druck der gehobenen Säule gleich dem osmotischen durch die Stösse verursachten Druck ist. Der Druck der gehobenen Säule ist aber ande-

1) Gibbs, Trans. of the Connecticut. Ac. 3. p. 138.

rerseits gleich der Differenz der hydrostatischen Drucke zu beiden Seiten der Membran, womit die Behauptung bewiesen ist.

Unter der Voraussetzung, dass der osmotische Druck durch die Stösse der Molecüle gegen die halbdurchlässige Membran, bezw. gegen die freie Oberfläche der Flüssigkeit hervorgebracht werde, ergibt sich aber andererseits:

$$\pi = \tfrac{1}{3} \frac{n_1 \mu_1 g_1^2 + n_2 \mu_2 g_2^2 + \ldots}{v},$$

wo μ das Moleculargewicht, g die Geschwindigkeit der gelösten Molecüle. Ist diese letztere dieselbe wie im Gaszustande, so ist das Gesetz identisch mit dem entsprechenden Gesetze der Gastheorie. Der Unterschied zwischen einem freien und einem in Lösung befindlichen Gase würde dann wesentlich durch die verschiedene Länge der freien Wege begründet sein.

Wir geben endlich noch zwei Anwendungen der Potentialtheorie, welche nicht ebenso sicher erscheinen, wie die im Vorhergehenden behandelten, da sie zwei weitere Annahmen von einigermaassen hypothetischer Natur nothwendig machen. Die erste Annahme besteht darin, dass wir die Potentialtheorie auch für solche Veränderungen als gültig betrachten, welche zu labilen Zuständen der Ueber- oder Untersättigung führen. Die zweite Annahme ist, dass die in den Gleichungen (4) gegebenen Ausdrücke auch für die Potentiale gesättigter Lösungen gelten, vorausgesetzt, dass die gelösten Körper in dem Lösungsmittel nur wenig löslich sind.

6. Erniedrigung der Löslichkeit.

Wir betrachten mit Nernst[1]) zwei Flüssigkeiten a und b, welche nur wenig ineinander löslich sind; schichten wir dieselben übereinander, so bilden sich zwei Lösungen, von welchen die eine auf n_a g-Molecüle von a ν_b g-Molecüle von b, die zweite auf n_b g-Molecüle von b ν_a g-Molecüle von a enthalten möge. Die Gleichgewichtsbedingungen sind:

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **6**. p. 16. 1890.

$$\mu_a(p, T) - R_a T \frac{\nu_b}{n_a} = M_a(p, T) + R_a T \log \frac{\nu_a}{n_b}$$

$$\mu_b(p, T) - R_b T \frac{\nu_a}{n_b} = M_b(p, T) + R_b T \log \frac{\nu_b}{n_a}.$$

Es mögen nun in der Componente a irgend welche in b nicht lösliche Körper in geringer Menge gelöst werden; die Folge davon wird sein, dass ein Theil der ν_a g-Molecüle von a, welche bisher in b gelöst waren, nach a zurückwandert; es bildet sich ein neuer Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Lösungen aus, bei welchem einerseits auf n_a g-Molecüle von a ν_b' g-Molecüle von b, und $n_1, n_2, n_3 \ldots$ g-Molecüle der fremden Körper, andererseits auf n_b Molecüle b ν_a' Molecüle von a kommen. Die neuen Gleichgewichtsbedingungen sind:

$$\mu_a(p,T) - R_a T \frac{\nu_b' + n_1 + n_2 + \ldots}{n_a} = M_a(p,T) + R_a T \log \frac{\nu_a'}{n_b},$$

$$\mu_b(p,T) - R_b T \frac{\nu_a'}{n_b} = M_b(p,T) + R_b T \log \frac{\nu_b'}{n_a}.$$

Die Verbindung dieser Gleichungen mit den vorhergehenden gibt:

$$\frac{\nu_b - \nu_b' - (n_1 + n_2 + \ldots)}{n_a} = -\log \frac{\nu_a'}{\nu_a} = -\frac{\nu_a - \nu_a'}{\nu_a}.$$

Vernachlässigt man $(\nu_b - \nu_b')/n_a$, so ergibt sich:

$$\frac{\nu_a - \nu_a'}{\nu_a} = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_a},$$

oder allgemeiner mit Benützung der Gleichung (4):

$$\frac{\nu_a - \nu_a'}{\nu_a'} = \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n_a},$$

und dies ist der von Nernst in einer Reihe von Fällen experimentell bestätigte Satz.

7. Das Henry'sche Absorptionsgesetz.

Betrachten wir den in Gleichung (4) gegebenen Ausdruck für das Potential eines in geringer Menge in einer Flüssigkeit gelösten Stoffes als gültig auch für den Fall der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit, so ergibt sich durch Gleichsetzen der Potentiale des freien und des absorbirten Gases:

$$RT\log p/R + E + T(\mathfrak{A}c_p - H - \mathfrak{A}c_v \log T) = M + RT\log n/N.$$

Hier bezeichnet n die Anzahl der absorbirten Grammmolecüle des Gases, N die Zahl der Molecüle der absorbirenden Flüssigkeit. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\mathfrak{A}c_p - H - \mathfrak{A}c_v \log T = R\Theta,$$

so ergibt sich:

$$n = Np^{\frac{\Theta + \frac{E-M}{RT}}{R}}.$$

Soll das Henry'sche Gesetz erfüllt sein, so muss in dem Falle eines absorbirten Gases die im allgemeinen von p und T abhängende Function M sich auf eine Function von T allein reduciren.

Mit Hülfe desselben Ansatzes ergibt sich, wie man leicht sieht, auch das Dalton'sche Gesetz über die Absorption eines Gasgemenges.

Wir betrachten endlich noch den Fall eines Gases, welches sich bei der Absorption dissociirt. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass jedes Molecül des Gases in zwei Theilmolecüle zerfalle. Ist n_1 die Anzahl der nicht dissociirten g-Molecüle in der Flüssigkeit, n_2 die Anzahl der dissociirten, so erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$n_1 = NAp \quad \text{und} \quad \frac{n_2^2}{n_1} = NB,$$

wo A allein abhängig ist von der Temperatur, B von Temperatur und Druck. Hiernach ergibt sich für die Gesammtzahl der absorbirten g-Molecüle der Werth:

$$n_1 + n_2 = NAp\left(1 + \sqrt{\frac{B}{Ap}}\right);$$

dieselbe ist dem Drucke nicht mehr proportional.

IX. *Ueber die Messung starker Ströme mit Hülfe des Spiegelgalvanometers; von A. Oberbeck.*

In dem Decemberheft dieser Annalen hat F. Himstedt[1]) eine Methode beschrieben, sehr starke Ströme recht genau mit Hülfe der Tangentenbussole zu messen. Dieselbe beruht auf der Differenzwirkung zweier entgegengesetzt durchströmter Kreise auf die Magnetnadel.

Ich möchte hieran den Vorschlag einer ähnlichen Methode knüpfen, bei welcher die stärksten Ströme auch ohne Einschaltung eines Zweigwiderstandes so kleine Ablenkungen geben, dass man dieselben mit Hülfe von Spiegelgalvanometern beobachten kann.

Bekanntlich wird eine kurze Magnetnadel durch einen Stromkreis von kleinem Radius stärker abgelenkt, als durch einen grossen Stromkreis, wenn die Nadel im Mittelpunkt des Stromkreises oder demselben nahe sich befindet, während bei grösseren Entfernungen die Wirkung des grösseren Kreises überwiegt. Es muss daher eine bestimmte Entfernung der Nadel und des Mittelpunktes zweier concentrischer Stromkreise von verschiedenem Radius geben, bei welcher die Wirkungen derselben auf die Nadel gleich gross sind oder bei entgegengesetzten Stromrichtungen sich aufheben.

Die meisten Spiegelgalvanometer neuerer Construction gestatten die Feststellung der Rollen in verschiedenen Entfernungen vom Mittelpunkt der Magnetnadel. Bei den Instrumenten von Hartmann und Braun kann die Entfernung des Rollenträgers mit Hülfe einer Schraube verändert werden. Ersetzt man die eine Rolle bei einem dieser Galvanometer durch zwei verticale, concentrische Stromkreise von verschiedenem Radius, so kann man dieselben zunächst in eine solche Entfernung von der Nadel bringen, dass ihre Wirkungen sich aufheben. Eine geringe Verschiebung nach der einen oder anderen Seite lässt die Wirkung des grösse-

1) F. Himstedt, Wied. Ann. **41.** p. 870. 1890.

ren oder kleineren Kreises überwiegen. Es würde hiernach nur noch nöthig sein, den Rollenträger mit einem Nonius oder die Schraube mit einer Theilung und einer Marke zu versehen, um die Verschiebung genau messen zu können. Man hat dann die Möglichkeit, die Wirkung der Stromkreise von Null bis zu einer erheblichen Grösse zu steigern.

Um ein Bild von der Wirkung solcher Vorrichtungen zu erhalten, habe ich die einfache Berechnung derselben ausgeführt und theile hier kurz die Resultate mit.

Das Drehungsmoment eines Stromkreises vom Radius a cm, dessen Mittelpunkt vom Nadelmittelpunkt z cm entfernt ist, beträgt, bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung:

$$\frac{2\pi i a^2}{(a^2+z^2)^{3/2}}\left\{1-\frac{3}{4}\frac{l^2(4z^2-a^2)}{(a^2+z^2)^2}(1-5\sin^2\alpha)\right\}\cos\alpha.$$

Sieht man zunächst auch von dem, bei Spiegelgalvanometern stets kleinem zweiten Glied in der Klammer ab, so heben sich die Wirkungen zweier Stromkreise mit den Radien a und b bei der Entfernung z auf, wenn:

$$\frac{a^2}{(a^2+z^2)^{3/2}}=\frac{b^2}{(b^2+z^2)^{3/2}}.$$

Hieraus folgt:

$$z=\frac{\sqrt{ab}}{\sqrt{\sqrt[3]{\frac{a}{b}}+\sqrt[3]{\frac{b}{a}}}}.$$

Da man zwei von den drei Grössen a, b, z beliebig wählen kann, so ist es zur Ausführung von Zahlenrechnungen bequem, eine Zahl η einzuführen und zu setzen:

$$a=\frac{z\sqrt{1+\eta}}{\eta},\quad b=z\sqrt{1+\eta}.\sqrt{\eta},\quad b=a\eta^{3/2}.$$

Setzt man z. B. $z=10$ cm, so erhält man die folgenden Werthepaare von a und b je nach der Wahl von η:

η	a	b
0,7	18,63 cm	10,91 cm
0,8	16,77 „	12,00 „
0,9	15,32 „	13,07 „

Da es unzweckmässig sein dürfte, einen der beiden Stromkreise sehr gross zu wählen, so werden die beiden

letzten Werthepaare zur Einrichtung eines solchen Doppelkreises sich empfehlen.

Da von den Gliedern nächst höherer Ordnung bei dieser Berechnung abgesehen wurde, so hebt sich die Wirkung der angegebenen Doppelkreise nicht ganz genau in der Entfernung von 10 cm auf. Es ist aber leicht zu übersehen, dass man dies durch eine kleine Verschiebung des Systems nach der einen oder anderen Seite bewirken kann. Diese Compensation wird dann nur für grössere Ablenkungswinkel eine kleine Aenderung erleiden, welche man ohne Mühe berechnen und als Correction an den beobachteten Werthen anbringen kann.

Eine weitere Verschiebung des Systems von dem Compensationspunkt an, durch welche z um die viel kleinere Grösse ζ verkleinert werden mag, gibt dann in erster Annäherung ein Drehungsmoment:

$$\frac{6\pi i \zeta\,(1+\eta)\,\eta\,\cos\alpha}{z^2\,(1+\eta+\eta^2)^{3/2}}.$$

Wählt man z. B. die Zahlenwerthe:

$$\zeta = 0{,}5 \text{ cm}, \quad z = 10 \text{ cm}, \quad \eta = 0{,}8,$$

und nimmt für die Horizontalcomponente 0,18, so würde ein Strom von 50 A. eine Ablenkung von ungefähr 8° geben.

Je nach der Stärke der zu messenden Ströme ist die Verschiebung ζ zu wählen.

Selbstverständlich kann man noch auf mannigfaltige andere Weise die Wirkungen zweier verschieden grosser Stromkreise auf die Nadel einander gleich machen. Man kann die beiden Kreise aus verschiedenen Entfernungen wirken lassen und dann beide gleichzeitig oder auch nur den einen verschieben. Man kann auch an Stelle der Stromkreise die gewöhnlichen Rollen auf beiden Seiten mit entgegengesetztem Zeichen wirken lassen. Ist bei gleichen Entfernungen die Wirkung aufgehoben, so tritt dieselbe bei einer kleinen Verschiebung der einen Rolle wieder ein u. s. w.

Von allen diesen Anordnungen schien mir die hier beschriebene die einfachste.

Greifswald, im Januar 1891.

X. *Eine charakteristische Absorptionserscheinung des Diamanten; von B. Walter.*

(Separatabdruck aus dem Jahrbuch der Hamburgischen wissenschaftlichen Anstalten. VIII 1890, mitgetheilt vom Herrn Verf.)

(Hierzu Taf. V.)

Vor einigen Monaten bestellte ich bei Hrn. Diamanteur E. Winter hierselbst ein dreiseitiges, an allen Seitenflächen geschliffenes Diamantprisma, dessen Flächen möglichst plan, dessen Kanten möglichst parallel und dessen brechende Winkel annähernd 60° sein sollten. Das gelieferte Prisma, dessen Gewicht etwa $^1/_8$ Karat betrug [1]), zeigte die verlangten Eigenschaften thatsächlich in einer vorher nicht erwarteten Weise. Die Flächen waren so gut plan, dass sie trotz ihrer Kleinheit das im Brennpunkt des Objectivs befindliche Fadenkreuz eines Gauss'schen Oculars deutlich wiederspiegelten. Die Messung der brechenden Winkel ergab ferner 60° 0′ 40″; 60° 38′ 25″ und 59° 21′ 22″, woraus dann auch, da die Winkelsumme nahezu 180° ist, die genügende Parallelität der Kanten folgte. Dieselbe ergab sich übrigens auch schon dadurch, dass das Prisma sich auf dem Spectrometer so justiren liess, dass das Spiegelbild des wagerechten Fadens im Ocular bei allen drei Flächen so nahe mit dem Faden selbst zusammenfiel, dass man die Abweichungen fast auch schon der Excentricität des Instrumentes zuschreiben konnte.

Ich führe diese Thatsachen an, weil möglicherweise dieses Prisma das erste seiner Art ist, und es also von Interesse sein dürfte zu wissen, was man selbst bei einem so harten Materiale an Genauigkeit erwarten darf.

Als ich nun durch dieses Prisma, welches, nebenbei bemerkt, zu Versuchen über Reflexionsfarben bestimmt war, einen Sonnenstrahl so hindurchgehen liess, dass er die erste Fläche senkrecht traf, dann im Innern an der zweiten Fläche — an der sich aussen eine Fuchsinschicht befand — reflectirt wurde und hiernach die dritte Fläche wieder nahezu senk-

1) 1 Karat = 0,205 g.

recht durchsetzte, dann ferner diesen Sonnenstrahl mit dem Spalte eines Spectroskopes auffing, zeigte das Spectrum desselben — ausser einigen von der Fuchsinschicht herrührenden, hier nicht näher zu erörternden Erscheinungen im Orange — unerwarteterweise auch im Violett zwischen den Fraunhofer'schen Linien *G* und *h* einen schwachen dunklen Streifen α (Spectrum II, Taf. V), welcher im normalen Sonnenspectrum (Spectrum I, Taf. V) nicht vorhanden war. Da dieser Streifen aus theoretischen Gründen nicht von der Reflexion an der Diamant-Fuchsinschicht herrühren konnte, so drängte sich die Vermuthung auf, dass er ein Absorptionsstreifen des Diamanten selbst war, ein Schluss, der sich natürlich sofort dadurch bestätigen liess, dass man bei obiger Versuchsanordnung die Fuchsinschicht entfernte. Der Streifen α blieb dann thatsächlich in unveränderter Stärke erhalten.

Es entstand nun die Frage, ob die sonach unzweifelhaft vorliegende Absorption dieses einen Diamanten eine charakteristische Eigenschaft des festen krystallisirten Kohlenstoffes überhaupt oder ob sie nur auf eine zufällige Verunreinigung meines speciellen Exemplares zurückzuführen war. Dies liess sich am einfachsten dadurch entscheiden, dass man möglichst viele Krystalle zur Untersuchung heranzog, was mir denn auch durch die Liebenswürdigkeit einer hiesigen Diamanten-Import-Firma, der Herren Bozenhardt & Co., in reichlichem Maasse ermöglicht wurde.

Bei diesen Beobachtungen, die sich hauptsächlich auf geschliffene Brillanten, häufig aber auch auf rohe Steine bezogen, vereinigte ich das vom Heliostaten kommende Sonnenlicht durch eine starke Brennlinse von 20 cm Brennweite auf eine möglichst glatte Fläche des Krystalles — bei Brillanten stets auf die kleinste der beiden parallel angeschliffenen Flächen — sammelte das auf der anderen Seite hervortretende Licht durch eine ähnliche Linse von 40 cm Brennweite und fing es dann mit dem Spalte des Spectroskopes auf. Zur Herstellung der in der Taf. V beigegebenen Photographien wurde das Licht zuvor noch durch einen engen Spalt geschickt, der sich, um möglichst grosse Intensität zu erzielen, kurz hinter dem Brennpunkt der ersten Linse befand. Weiter wurde hierbei das durch die zweite Sammellinse wieder nahezu

parallel gemachte Licht durch ein Monobromnaphtalinprisma geschickt, und endlich durch eine dritte, unmittelbar hinter dem Prisma stehende Sammellinse von 85 cm Brennweite das scharfe Spectralbild entworfen. In dieses wurden unter Anwendung einiger Vorsichtsmaassregeln gewöhnliche photographische Trockenplatten gesetzt und dieselben nach der geeigneten Expositionszeit gleichfalls in der gewöhnlichen Weise entwickelt und fixirt. Von den so erhaltenen Negativen wurden behufs Herstellung der Lichtdruckplatte von Hrn. Dahlström hierselbst zunächst gewöhnliche positive Abzüge gemacht, diese in der aus der Taf. V ersichtlichen Reihenfolge auf ein Cartonblatt geklebt und das ganze abermals photographirt. Von diesem zweiten Negativ wurde das Bild auf die eigentliche Chromgelatine-Druckplatte übertragen, mit welcher die Tafeln selber hergestellt sind. Bei dieser vierfachen Uebertragung ist natürlich etwas von der Schärfe der Originale verloren gegangen, immerhin genügen aber die Abdrucke, um von der Charakteristik der Erscheinungen eine ausreichende Vorstellung zu geben.

Die nähere Untersuchung möglichst vieler und verschiedenartiger Diamanten — es waren im Ganzen etwa 50 — ergab nun sehr bald, dass der Absorptionsstreifen α weder eine Eigenthümlichkeit des festen krystallisirten Kohlenstoffs sein konnte — dann hätte ja die Stärke des Streifens in einem bestimmten Verhältniss zur Dicke der Krystalle stehen müssen, was keineswegs der Fall war —, dass hier aber andererseits auch nicht eine zufällige Beimengung jenes einen Krystalles vorlag. Der Streifen α fand sich nämlich bei der weitaus grössten Mehrzahl der von mir untersuchten Steine wieder, und *zwar ohne Ausnahme bei allen grösseren, farblosen Krystallen*, also z. B. bei allen weissen Brillanten von über ein Karat Gewicht. Die Intensität des Streifens wechselte von einem Stein zum andern in ganz regelloser Weise; jedoch immerhin in ziemlich engen Grenzen, in deren Mitte etwa der Streifen α der Fig. II gehört.

Das sogenannte „Wasser" des Diamanten, d. h. seine Farblosigkeit, scheint durch die Anwesenheit jener Absorption, so lange sie einen gewissen Grad nicht überschreitet, nicht zu leiden; denn oft zeigten Steine, die mir als feinste

Waare bezeichnet wurden, den Streifen α erheblich stärker als andere, weniger werthvolle Krystalle.

Auch der Herkunftsort des Minerals machte keinen Unterschied; denn ebenso wie die zahlreichen Kapdiamanten verhielten sich auch solche aus Brasilien, und selbst ein ostindischer, ungeschliffener Stein, welcher mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Gottsche aus der mineralogischen Sammlung des hiesigen Naturhistorischen Museums überlassen wurde, zeigte den Streifen α in der normalen Stärke.

Bei den kleineren, farblosen Brillanten war die Absorption — wahrscheinlich wegen der geringeren Dicke der absorbirenden Schicht — nicht immer festzustellen, sodass z. B. bei einer Partie von 16 kleinen Brillanten von $^1/_4$ Karat Durchschnittsgewicht bei einem gar nichts, bei dreien oder vieren eine zweifelhafte und bei den übrigen eine deutliche Absorption zu erkennen war.

Die Untersuchung *farbiger* Krystalle ergab weiter, dass bei den seltneren und meist nur kleineren Exemplaren von röthlicher, grünlicher oder bräunlicher Farbe gewöhnlich nur eine verwaschene Absorption auftritt, von dem Streifen α aber meistentheils nichts zu sehen ist, dass dagegen die so häufig und auch so oft in grösseren Krystallen vorkommende, *hellgelbe* Sorte den Streifen in einer ganz ausserordentlichen Stärke aufweist, wie dies aus den Photographien IV und V der Taf. V hervorgeht. Die Fig. III dagegen zeigt das normale Sonnenspectrum von F bis H zum Vergleich mit der Fig. IV.

Bei Krystallen dieser Art ist der Streifen α stets noch von einigen anderen Absorptionserscheinungen begleitet, die von derselben Ursache herzurühren scheinen und daher eine genauere Aufmerksamkeit verdienen. Neben dem sehr starken Streifen α nämlich, dessen Mitte bei der Wellenlänge $\lambda = 415{,}5$ liegt, sieht man hier zunächst, etwa bei $\lambda = 471$, einen äusserst schwachen, etwas breiteren und mehr verwaschenen Absorptionsstreifen δ, der in dem Spectrum IV, Taf. V leider nicht zum Vorschein kommt und daher nur durch den darüber stehenden Buchstaben δ angegeben ist. Ausserdem aber zeigen die hellgelben Steine auch stets noch, wie dies aus den Figg. IV und V hervorgeht, eine ziemlich

tarke Absorption im letzten Violett und im Ultraviolett, ie durch ein deutlich sichtbares, kurz vor *H* liegendes Helligkeitsmaximum (s. Fig. V) in zwei Theile, β und γ, zerällt. Die Absorption γ scheint sich über das ganze Ultraiolett auszudehnen, soweit sich dies wenigstens mit den anewandten Glasapparaten — etwa bis *N* — verfolgen liess.

Die Gesammtheit der vorstehend angegebenen Beobachungen macht es nun wohl unzweifelhaft, dass die Ursache ner Absorption α in einer Beimengung des Diamanten zu uchen ist, welche vielleicht nicht ohne Einfluss auf die Entehung des Krystalles gewesen ist. Die Natur dieser Beiengung festzustellen, ist zwar Sache der Chemie, doch darf ch mir in dieser Richtung wohl noch die folgenden Bemerungen erlauben. Der erste Gedanke richtet sich hierbei atürlich auf jene Metallgruppe, deren Verbindungen dafür ekannt sind, Absorptionsspectren mit linienartigen Streifen n geben, auf die Gruppe der seltenen Erden. Von den bis tzt bekannten Stoffen dieser Art gibt aber nur ein einziges, as Samarium, einen Absorptionsstreifen ($\lambda = 416{,}7$), welcher nnähernd mit unserem Streifen α ($\lambda = 415{,}5$) zusammenfällt. in zweiter; breiterer Streifen, welcher dem Samarium zueschrieben wird, liegt bei $\lambda = 477{,}7$, und würde sich also uch nicht sehr weit von dem Streifen δ des Diamanten $= 471$) entfernen. Indessen ist aber andererseits hervorheben, dass das Samarium zugleich mit dem zweiten Streifen ei $\lambda = 477{,}7$ stets noch einen dritten, ebenso starken bei $= 463{,}2$ zeigt, von dem beim Diamanten keine Spur zu hen ist, und dass ferner keine einzige der hier in Betracht ommenden seltenen Erden eine so allgemeine Absorption s Ultraviolett aufweist, wie der fragliche Diamantstoff sie ch zu besitzen scheint.

Einem solchen Vergleiche zwischen der Lage von Abrptionsstreifen steht aber ferner auch noch die Schwierigkeit ntgegen, dass dieselben sich von einem Lösungsmittel zum deren verschieben und zwar im allgemeinen um so mehr, je rschiedener die Brechungsexponenten der Mittel sind. Nach r Kundt'schen Regel würde man nun zu erwarten haben, ss die in Rede stehende Diamantbeimengung in wässeriger ösung — falls sie darin überhaupt Absorptionsstreifen zeigt,

was auch noch nicht sicher ist — den Streifen α weiter nach dem Ultraviolett zu verschoben zeigt, während der oben erwähnte Samariumstreifen im Gegentheil etwas nach dem Roth zu liegt.

In anderer Weise suchte ich einen Fingerzeig durch die Bestimmung der specifischen Gewichte zu erhalten, jedoch waren die Unterschiede zwischen den Steinen mit schwachem und solchen mit starkem Streifen α so gering und so schwankend, dass sich daraus nichts entnehmen liess. Auch Schrötter[1]) fand z. B. für drei grössere blassgelbe Steine das durchschnittliche specifische Gewicht 3,51465 und für drei fast ebenso grosse farblose Krystalle die Zahl 3,51458, während sich z. B. für zwei andere farblose Steine resp. 3,51869 und 3,51058 ergab.

Auch die Brechungsexponenten der verschiedenen Krystalle zeigen keine Unterschiede, die nicht auch schon den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden könnten. Da jedoch auf diesem Gebiete bisher nur sehr unvollständige und meist auch sehr unzuverlässige Angaben vorliegen, so mögen hier schliesslich noch die Mittelwerthe mehrerer, von mir an verschiedenen Krystallen angestellter Beobachtungsreihen angegeben werden, deren Zahlen für 16° C. gelten.

Brechungsexponenten des Diamanten:

A	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*
2,40245	2,40735	2,41000	2,41734	2,42694	2,43589	2,45141	2,464[illegible]

Die Buchstaben bedeuten die Fraunhofer'schen Linien.

Hamburg, phys. Staatslaboratorium, October 1890.

1) Schrötter, Wien. Ber. 63. p. 467. 1871.

XI. *Ueber das α-Monobromnaphtalin; von B. Walter.*

Bei Arbeiten über Fluorescenz, Phosphorescenz u. s. w. kommt es oft vor, dass man die bekannteren stark dispergirenden Medien, Flintglas- und Schwefelkohlenstoffprismen, nicht anwenden kann, weil dieselben den ultravioletten Theil des Spectrums vollständig auslöschen. Es dürfte daher angezeigt sein, die Aufmerksamkeit auf die hervorragende Eigenschaft des α-Monobromnaphtalins zu lenken, dass es neben seiner grossen Dispersionskraft auch *eine höchst vollkommene Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen besitzt* Ich liess z. B. ein mittelst eines solchen Flüssigkeitsprismas hergestelltes Sonnenspectrum auf eine mit Aesculinlösung gefüllte Wanne fallen und konnte das Sonnenspectrum im Ultraviolett bis über *N* hinaus verfolgen. Dass aber die von hier ab auftretende Absorption nicht durch das Monobromnaphtalin, sondern durch die verschiedenen Gläser, die ich anzuwenden gezwungen war, verursacht wurde, folgt wohl schon daraus, dass das Spectrum unverändert dasselbe blieb, gleichviel ob ich die Strahlen nahe an der Basis oder nahe an der Spitze durch das Flüssigkeitsprisma hindurchgehen liess. Auch durch vergleichende Photographien von Gitter- und Monobromnaphtalinspectren habe ich mich überzeugt, dass die Absorption der gewöhnlichen Krongläser gerade bis in jene Spectralregion hineinreicht. Die zur vorstehenden Abhandlung beigegebenen Photographien sind mit einem solchen Flüssigkeitsprisma hergestellt (s. besonders Fig. II Tafel V).

Rechnet man nun noch zu den erwähnten beiden Eigenschaften des Monobromnaphtalins, seiner grossen Dispersion und seiner Durchlässigkeit für Ultraviolett, die weiteren hinzu, dass sein Siedepunkt erst bei 277° C. liegt, dass es ferner nicht den widerlichen Geruch des Schwefelkohlenstoffs besitzt und dass endlich seine Brechungsexponenten sich für den Grad Celsius nur um $0{,}0_3 48$ gegenüber $0{,}0_3 80$ beim

Schwefelkohlenstoff ändern, so ist klar, dass die Optik mit dieser Substanz eine ganz unschätzbare Bereicherung erhalten hat. Dieselbe soll sich allerdings mit der Zeit etwas verändern; indessen kann dies nicht sehr erheblich sein, da die seit einem halben Jahre in meinem Besitze befindliche Flüssigkeit noch unverändert dieselben Eigenschaften zeigt, wie bei ihrer Ankunft. Auch stimmen die von mir gemessenen Brechungsexponenten recht gut mit den vereinzelten Angaben älterer Beobachter (Fock, Pulfrich) überein. Nur die Zahlen von Dufet[1]) weichen erheblich ab, trotzdem unsere beiden Substanzen aus derselben Fabrik stammen.

Brechungsexponenten des α-Monobromnaphtalins bei 20° C.

A	*a*	*B*	*C*	*D*	*E*
1,64051	1,64367	1,64638	1,64948	1,65820	1,67049
F	$H\gamma$	*G*	$H\delta$	*H*	
1,68195	1,70410	1,70595	1,71855	1,72898.	

Die Buchstaben bedeuten hier im allgemeinen die Fraunhofer'schen Linien, nur $H\gamma$ und $H\delta$ bezeichnen die entsprechenden Wasserstofflinien. Der Brechungsexponent der *D*-Linie nimmt für 1° C. um $0{,}0_3 48$ ab. Die Dichte meines Monobromnaphtalins, bezogen auf Wasser von 4° C. beträgt 1,4916 bei 20° und nimmt für 1° C. um $0{,}0_3 70$ ab Die Substanz war von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen.

Hamburg, phys. Staatslaboratorium, Oct. 1890.

1) Dufet, Journ. de Phys. (2) 4. p. 415. 1885.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891. ANNALEN № 4.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLII.

I. *Calorimetrische Untersuchungen; von C. Dieterici.*

III. Die Dampfspannungen einiger wässeriger Salzlösungen bei 0°.

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich eine Methode mitgetheilt, nach welcher das specifische Volumen des bei 0° gesättigten Wasserdampfes bestimmt wurde. Dieselbe bestand darin, dass man aus einem kleinem Wasserreservoir Wasser in einen luftleer gemachten Ballon von bekannter Grösse und Temperatur hineinverdampfen liess. Die Menge Wassers, welche verdampfte, wurde nicht direct durch Wägung des Reservoirs ermittelt, sondern dadurch, dass die Wärme, welche beim Verdampfen des Wassers absorbirt wurde, der Messung unterlag, und aus der vorher ermittelten Verdampfungswärme die Gewichtsmenge des verdampften Wassers berechnet wurde. Unter Anwendung des Bunsen'schen Eiscalorimeters als Wärme messenden Apparat konnte constatirt werden, dass der über reinem Wasser bei 0° gesättigte Dampf bei einer Ueberhitzung dem Gesetze von Gay-Lussac folgt, und es konnte weiter der Einfluss erkannt und vermieden werden, welchen die Wandungen des Ballons im Sättigungspunkte durch die Condensation des Dampfes auf die Messung des specifischen Volumens des bei 0° gesättigten Wasserdampfes ausübten. Die Erkenntniss, dass das Gay-Lussac'sche Gesetz für den bei 0° über reinem Wasser gesättigten Dampf volle Gültigkeit besitzt, stützte die Annahme,

1) Dieterici, Wied. Ann. 38. p. 1. 1889.

dass auch das Mariotte'sche Gesetz anwendbar sei, und es konnte daher aus den ausgeführten Messungen der Druck berechnet werden, den der über reinem Wasser gesättigte Dampf bei 0^0 ausübt. Er ergab sich $p_0 = 4{,}62$ mm Hg.

Es lag nahe und war auch schon sogleich in's Auge gefasst, dieselbe Methode zur Untersuchung des Druckes anzuwenden, den der über einer wässerigen Salzlösung bei 0^0 gesättigte Dampf ausübt, um so zur Beantwortung einer Frage zu kommen, welche in mehr als einer Hinsicht wesentliches Interesse beansprucht, der Frage nach der Dampfspannungsverminderung durch gelöste Salze.

Hätte man dabei in genau derselben Weise, wie es in der citirten Arbeit für reines Wasser geschehen war, auch mit Salzlösungen verfahren wollen, also so, dass man das im Eiscalorimeter enthaltene Reservoir mit wässerigen Lösungen verschiedener Salze in verschiedenen Concentrationen beschickte, aus diesem Vorrath sich Dampf entwickeln liess in einen gut luftleer gemachten Ballon von bekannter Grösse und die beim Verdampfen verbrauchte Wärme durch das Calorimeter ermittelte, so hätte man, um die verdampfte Wassermenge zu berechnen, die Verdampfungswärmen aller in Anwendung kommenden Salzlösungen kennen müssen, hätte also, wenn anders man sich nicht auf anderweitige unsichere Daten stützen wollte, dieselbe Arbeit für alle jene Salzlösungen ausführen müssen, die ich für reines Wasser vorher ausgeführt hatte. Die Umständlichkeit dieses Weges entschied dafür, ihn nicht zu betreten. Dagegen eröffnete der im Folgenden beschriebene Weg Aussicht auf Erfolg.

2. Ein grosser Glasballon B (vgl. Figur 1), welcher von einem grossen Wasserbade constanter Temperatur umgeben ist, steht nach der einen Seite hin durch eine Röhrenleitung, in welche ein Hahn 1 eingefügt ist, mit einem kleinen Reservoir R_w in Verbindung, welches in einem Bunsen'schen Eiscalorimeter steckt. Nach der anderen Seite vermittelt eine mit zwei Hähnen 2 und 4 versehene Glasröhrenleitung die Verbindung des Glasballons durch ein mit Phosphorsäure-Anhydrid gefülltes Trockengefäss T zu einer guten Töpler-Hagen'schen Quecksilberluftpumpe. Zwischen den Hähnen 2 und 4 ist rechtwinklig nach unten ein

Glasrohr angeblasen, welches unter Einschaltung eines Hahnes 3 die Verbindung zu einem zweiten grösseren aus einer weiten Glasröhre gefertigten Reservoir R_s herstellt.

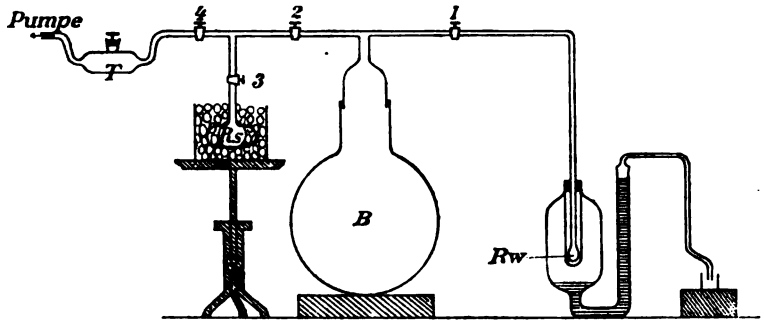


Fig. 1.

Vor Beginn des Versuches wird das ganze aus dem Ballon und den Röhrenleitungen bestehende System sorgfältig evacuirt. Die Reservoire R_w und R_s sind mit Flüssigkeiten beschickt, und zwar R_s mit einer Salzlösung bekannter Concentration und R_w mit reinem Wasser; durch fortgesetztes Pumpen werden die Flüssigkeiten von der in ihnen absorbirten Luft befreit und, nachdem dies geschehen, die Hähne 1 und 3 geschlossen, die Hähne 2 und 4 geöffnet. Bei dieser Stellung der Hähne ist der Ballon B durch das Phosphorsäure-Gefäss mit der Pumpe verbunden; ein ruhiges Stehenlassen etwa eine Stunde lang genügt, um den Ballon auszutrocknen. Inzwischen wird das Reservoir R_s von einem mit klein gestossenem Eis gefüllten Gefäss umgeben. Nachdem die in R_s enthaltene Salzlösung die Temperatur 0° angenommen hat, wird Hahn 4 geschlossen, Hahn 3 geöffnet. Der Ballon B füllt sich nun mit Wasserdampf von der Spannung p_s, welche der Wasserdampf bei 0° über der Salzlösung hat; der Dampf ist im Ballon B überhitzt zur Temperatur des Wasserbades. Nach einiger Zeit, nach welcher der Ballon sich ganz mit Dampf erfüllt hat, wird der Hahn 2 geschlossen und Hahn 1 geöffnet. Nunmehr ist der Dampf im Ballon in Berührung mit dem in R_w enthaltenen reinen Wasser, welches im Calorimeter ebenfalls die Temperatur 0° hat; es wird also von diesem so viel verdampfen müssen, dass der Dampf im Ballon die Spannung p_w erhält, welche

der Dampf bei 0° über reinem Wasser besitzt. Die Menge reinen Wassers, welche nothwendig ist, um in Dampfform im Ballon die Spannung des Wasserdampfes von p_s auf p_w zu erhöhen, wird gemessen, und zwar in derselben Weise, wie ich es bei der Bestimmung des specifischen Volumens des bei 0° gesättigten Wasserdampfes gethan, dadurch, dass die bei der Verdampfung dem Eiscalorimeter entzogene Wärmemenge beobachtet und aus dieser mit Hülfe der Verdampfungswärme des reinen Wassers die Menge des verdampften Wassers berechnet wird.

Man erkennt, dass bei der geschilderten Art der Versuchsanordnung auf calorimetrischem Wege die Dampfspannungsverminderung direct und nicht durch die Differenz zweier Beobachtungen bestimmt wird. Dieses ist ein wesentlicher Vorzug; denn gerade die durch gelöste Salze hervorgebrachte Verminderung der Dampfspannung ist von hervorragendem theoretischen Interesse. Weiter erkennt man, dass in die Berechnung nur die Zahl für die Verdampfungswärme des reinen Wassers eingeht, welche mit grosser Sicherheit ermittelt ist.

In Bezug auf die Genauigkeit der Methode verweise ich auf die früher dargelegten Gründe, welche bei Messung kleiner Dampfspannungen die calorimetrische Methode der kathetometrischen überlegen sein lassen. Die Sicherheit der Beobachtung macht es wünschenswerth, dass die aus dem Reservoir R_w verdampfende Wassermenge möglichst gross ist; diese Menge ist bestimmt durch die Dampfspannungsverminderung $\pi = p_w - p_s$ und durch das Volumen des Ballons; es musste also, wenn man auch auf schwach concentrirte Lösungen die Beobachtung ausdehnen wollte, der Ballon möglichst gross genommen werden. Ich hatte mir als Grenze der Genauigkeit die gesetzt, dass die Dampfspannungsverminderung π durch eine Beobachtung auf 0,005 mm Hg genau beobachtet werden sollte, und daraus ergab sich, dass man einen Ballon von mindestens 15 l Volumen wählen musste.

Der ganze Aufbau der Apparate erscheint etwas complicirt; indessen ist zu bedenken, dass, nachdem das ganze durch passend eingefügte Glasschliffe verbundene System

einmal zusammengesetzt und ausgepumpt war, die Beobachtungen schnell hintereinander ausgeführt werden konnten. Denn wollte man von einer Salzlösung zu einer anderen übergehen, so hatte man nur nöthig, das Reservoir R_s, welches in einem Schliff an der nach unten gehenden Röhrenleitung anhing, nach Schluss des Hahnes 3 abzunehmen und nach gründlicher Reinigung mit der neuen Salzlösung zu füllen. Setzte man R_s dann wieder an, öffnete die Hähne 3 und 4, während 2 geschlossen war, so konnte man durch die Pumpe das Reservoir R_s und die neu eingefüllte Salzlösung von aller Luft befreien, ohne dass der Ballon B sich mit Luft füllte. Dies musste vermieden werden; denn gerade das Auspumpen der letzten Spuren von Luft aus einem Ballon von 15 l Volumen mit einer Quecksilberluftpumpe, deren Volumen nur wenig mehr als 0,5 l betrug, ist eine sehr zeitraubende Arbeit.

3. Eine Reihe von specielleren experimentellen Vorsichtsmaassregeln erwies sich zum sicheren Gelingen der Versuche als nothwendig. Sie seien im Folgenden erwähnt:

In Bezug auf die Behandlung des Eiscalorimeters verweise ich auf meine früheren Arbeiten; auch hier wurde die von Schuller und Wartha eingeführte Beobachtungsmethode angewendet, durch das Gewicht der von der Saugspitze ausgestossenen bez. eingesogenen Quecksilbermenge die Veränderung des Eismantels zu bestimmen. Nach den Beobachtungen von Bunsen, Schuller und Wartha und Velten schmilzt beim Zuführen von 1 g Calorie so viel Eis im Calorimeter, dass 15,44 mg Hg von der Saugspitze eingesogen werden. Die spontane Veränderung des Eismantels hängt, wenn alle Wärmezufuhr abgeschnitten, wesentlich nur ab von dem Druck, unter welchem das Eis steht. Diesen kann man verändern dadurch, dass man die Saugspitze und zugleich damit das Niveau der aussen angesetzten Quecksilbernäpfe verändert. Es wurde nicht eher mit den Beobachtungen begonnen, als bis man dieses Niveau so verändert hatte, dass in einer Stunde ruhigen Stehenlassens höchstens $\pm$ 3 mg Hg von der Saugspitze ausgestossen bez. eingesogen wurde, im Durchschnitt jedoch betrug die stündliche Veränderung nicht mehr als 1,5 mg Hg. Der constante Gang

des Calorimeters wurde stets in der Zeit zwischen den einzelnen Versuchen (1—2 Stunden) beobachtet; der Wärmeausgleich im Calorimeter beim Verdampfen aus R_w dauerte 20 Minuten. Am Anfang und Ende dieser Zeit wurde also das Quecksilbergefäss an der Saugspitze gewechselt, und die beim Versuch eingetretene Gewichtsänderung durch Wägung bestimmt. Um den Wärmeausgleich im Calorimeter zu beschleunigen war das Reservoir R_w aus einem Platinrohre von 5 mm Durchmesser hergestellt, welches unten zu einer Erweiterung von etwa 4 ccm Volumen ausgebaucht war; das Platinrohr war direct an ein Glasrohr angeschmolzen, es war, soweit es im Calorimeter steckte, von Quecksilber umgeben.

Wichtig war es, dass sämmtliche Hähne weite — 3 mm — Durchbohrungen hatten; denn bei den geringen Drucken, welche namentlich concentrirte Salzlösungen bei 0° ausüben, verlangsamt die Reibung, welche ein Hahn mit enger Durchbohrung dem Dampfe entgegensetzt, den Verdampfungsprocess. Dasselbe gilt für den Fall, dass sich der Ballon schon mit dem Dampf der Salzlösung gefüllt hat und nun nach Schliessen des Hahnes 2 und Oeffnen des Hahnes 1 nur der geringe Ueberdruck $p_w - p_s$ in Wirksamkeit tritt, den der Dampf des reinen Wassers über den der Salzlösung hat. — Noch ein anderes Moment erwies sich für das Gelingen der Versuche als sehr wichtig und war für die Form und Grösse des Reservoirs R_s Ausschlag gebend. Zunächst war klar, dass soviel Salzlösung in R_s enthalten sein musste, dass bei mehrfacher Wiederholung ein und desselben Versuches durch die Verdampfung in den Ballon keine merkliche Concentrationsänderung der Salzlösung eintreten durfte. Da bei jedem Versuche etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_{20}$ g Wasser aus der Salzlösung entwich, so waren etwa 20 g Salzlösung in R_s jedenfalls genügend, um Concentrationsänderungen auszuschliessen. Trotzdem jedoch die Menge der Salzlösung so gross gewählt wurde, zeigten sich dennoch anfänglich auffällige Unsicherheiten in den Beobachtungen. Der Grund derselben lag darin, dass, wenn R_s mit seinem Vorrath von Salzlösung beschickt und nun nach vorheriger Evacuation die Verbindung zum Ballon hergestellt wurde, der Dampf

vornehmlich nur der Oberfläche der Lösung entzogen, die oberflächliche Schicht daher concentrirter wurde; die zwischen der obersten und den tieferen Schichten entstandenen Concentrationsunterschiede gleichen sich nur sehr langsam und unregelmässig durch die Diffusion aus und daher entstanden jene Unregelmässigkeiten in den Beobachtungen. Ich vermied diese Störungen dadurch, dass ich dem Reservoir R_4 die aus der Figur ersichtliche längliche Gestalt gab und während der Zeit, während welcher zwischen R_4 und dem Ballon die Hähne geöffnet waren, R_4 mehrfach in dem Schliff, durch den es mit der Röhrenleitung verbunden war, hin und her drehte. Es floss dann die Lösung in dem länglichen Gefäss hin und her; die entstandenen Concentrationsunterschiede glichen sich aus.

Endlich seien noch einige Bemerkungen über den Glasballon B gemacht. Bei den Beobachtungen über das specifische Volumen des bei 0° gesättigten Wasserdampfes hatte sich die Condensation des Dampfes auf den Glaswandungen als ausserordentlich störend erwiesen, und ich versuchte daher, ob und in welchem Maasse sich dieselbe vermeiden lasse. Von den verschiedenen Glassorten, welche alle nach Warburgs Erfahrungen vor dem Gebrauch mit siedendem Wasser behandelt wurden, erwies sich thüringer Glas am schlechtesten; bei weitem besser, aber auch noch ziemlich stark condensirend, zeigten sich schweres schlesisches Kaliglas und ebenso auch das in Deutschland hergestellte Bleiglas. Am wenigsten condensirte das ganz gewöhnliche grüne Flaschenglas, und aus diesem wurde auch der bei den Versuchen benutzte Ballon gewählt. Weitere Versuche, die Glassorten für diesen Zweck brauchbarer zu machen dadurch, dass man sie nach Weber den Dämpfen der conc. Salzsäure aussetzte, schlugen fehl, ebenso Versuche, bei denen ich die Wandungen mit einer dünnen Paraffinhaut überzog. Es erschien mir nicht aussichtslos, zu versuchen, ob nicht ein Ueberziehen der Wandungen mit einer Substanz, an der das flüssige Wasser nicht adhärirt, die Condensation des Dampfes vermeiden sollte; indessen ergaben die Versuche ein negatives Resultat.

Der Einfluss der Condensation an den Wandungen kommt

zudem bei den in dieser Arbeit mitgetheilten Versuchen nicht in Betracht; denn die Wasserhaut stellt sich schon her, während der Ballon sich mit dem Dampf der Salzlösung füllt; wird nachher durch Oeffnen des Hahnes 1 noch die Spannung von p_s auf p_w erhöht, so findet der neu eintretende Dampf die Wandungen schon beladen mit der Wasserhaut vor; da letztere innerhalb so kleiner Druckänderungen unabhängig von dem Drucke ist, so wird sich also nichts von dem neu eintretenden Dampf condensiren können und daher die Beobachtung der Dampfspannungsverminderung unabhängig von dem störenden Einfluss der Condensation sein.

Völlig vermieden wird die Condensation nach meinen früheren Versuchen, wenn man den Ballon über die Sättigungstemperatur erhitzt, und da dies zugleich den Vortheil mit sich führte, dass man nicht so ungeheure Quantitäten von Eis verbrauchte, wie sie nothwendig gewesen wären, um den grossen Ballon Wochen hindurch auf der Temperatur 0^0 zu erhalten, so umgab ich denselben mit einem Wasserbade von etwa $+ 10^0$. Dies bringt keine Unsicherheit der Berechnung mit sich, denn durch den Nachweis der Gültigkeit des Gay-Lussac'schen Gesetzes für Wasserdampf, der über reinem Wasser bei 0^0 gesättigt ist, ist auch die Gültigkeit desselben für Dampf geringerer Spannung gewährleistet.

4. Bei Beobachtung der angeführten Vorsichtsmaassregeln gingen nun die Versuche ohne Störungen vor sich.

Die Berechnung derselben ist einfach und ergibt sich aus folgender Ueberlegung:

Die Menge m_s Wassers, welche aus der Salzlösung im Reservoir R_s verdampft, um das Volumen V des Ballons B zu erfüllen, ist:

$$m_s = V . \varrho_{s,\vartheta},$$

wobei $\varrho_{s,\vartheta}$ die Dichte des Wasserdampfes von der Spannung p_s des Wasserdampfes über der Salzlösung bei $\vartheta_0 = 273 = 0^0$ C. und überhitzt zu der Temperatur ϑ des Wasserbades bedeutet. Bezeichnet man mit $v_{s,\vartheta}$ das Volumen von 1 g Wasserdampf unter denselben Bedingungen, so ist also:

$$m_s = V . \frac{1}{v_{s,\vartheta}}.$$

Die Menge m_w Wassers, welche den Ballon unter denselben Umständen erfüllen würde, wenn an Stelle der Salzlösung reines Wasser gesetzt wird, ist in analoger Bezeichnung:

$$m_w = V \cdot \frac{1}{v_{w\vartheta}}.$$

Also ist die beim Versuch gemessene Wassermenge:

$$m_w - m_s = V \cdot \left[\frac{1}{v_{w\vartheta}} - \frac{1}{v_{s\vartheta}}\right].$$

Da nun bei constanter Temperatur ϑ:

$$v_{w\vartheta} \cdot p_w = v_{s\vartheta} \cdot p_s, \quad \text{also} \quad v_{s\vartheta} = v_{w\vartheta} \cdot \frac{p_w}{p_s}$$

ist, so folgt:

$$m_w - m_s = V \cdot \frac{1}{v_{w\vartheta}} \left[\frac{p_w - p_s}{p_w}\right] = V \cdot \frac{1}{v_{w\vartheta}} \cdot \frac{\pi}{p_w}.$$

Oder:

$$m_w - m_s = V \cdot \varrho_{w\vartheta} \cdot \frac{\pi}{p_w}.$$

Von den in dieser Gleichung vorkommenden Grössen wird $m_w - m_s$, d. i. die aus dem Reservoir R_w verdampfende Wassermenge durch das Calorimeter gemessen.

V das Volumen des Ballons gerechnet vom Hahn 1 bis Hahn 2 ist ein für alle Male durch Auswägen mit Wasser ermittelt.

$\varrho_{w\vartheta}$ die Dichte des Wasserdampfes von der Spannung p_w des bei 0° über reinem Wasser gesättigten Dampfes überhitzt zur Temperatur ϑ des Wasserbades ist ebenso wie p_w selbst in meiner vorigen Arbeit ermittelt.

Somit sind alle Grössen bis auf π bekannt, dieses also berechenbar.

In Worten kann man die Gleichung einfach so aussprechen, dass das Verhältniss der Wassermenge, welche aus R_w noch hinzu verdampft, nachdem der Ballon schon mit Dampf von der Spannung p_s erfüllt war, zu der Wassermenge, welche aus R_w verdampfen würde, wenn der Ballon vorher ganz evacuirt war, direct das Verhältniss der Dampfspannungsverminderung zur gesammten Dampfspannung ergibt. Da nun die aus der Saugspitze des Calorimeters austretenden Quecksilbermengen direct den Wassermengen pro-

portional sind, so ergibt sich als einfachste und kürzeste Berechnung des Verhältnisses π/p_w die, dass man die beim Versuch beobachtete Quecksilbermenge dividirt durch diejenige Quecksilbermenge, welche aus der Saugspitze des Calorimeters austreten würde, wenn der Ballon sich ganz mit Dampf aus R_w füllt. Diese Quecksilbermenge ist direct aus meinen früheren Versuchen berechenbar.

5. Die Beobachtungen wurden zunächst nur auf wasserfrei krystallisirende Salze ausgedehnt. Mit den gut getrockneten Salzen wurden Normal-, Doppelt-, Drei- und Vierfach-Normallösungen hergestellt, indem die Anzahl von Grammen, welche durch das Molecülargewicht des Salzes angegeben wurde, bez. deren Multipla in 1 l Wasser gelöst wurden. Diese Lösungen wurden in hinreichender Quantität ca. 20 ccm in R_s eingeführt. Untersucht wurden die Lösungen von NaCl, KCl, $NaNO_3$, KBr, KJ und LiCl in verschiedenen Concentrationen. Für jede Concentration wurden mindestens vier Beobachtungen ausgeführt, für die weitere Berechnung die Mittelwerthe der Beobachtungen benutzt.

Im Folgenden gebe ich für NaCl Tab. I die einzelnen Beobachtungen an, um ein Bild von der Sicherheit der Messungen zu geben.

Tabelle I.

Es bedeutet t Temperatur des Wasserbades um den Ballon B in Celsiusgraden.

m die Gewichtsmenge Hg in mg, welche beim Versuch aus der Saugspitze des Calorimeters austrat.

Corr. die Correction, welche wegen der spontanen Veränderung des Eismantels im Calorimeter der Beobachtung von m hinzugefügt werden muss.

m_c das corrigirte m.

m_{10} die Gewichtsmenge Hg, welche aus der Saugspitze ausgetreten wäre, wenn der Ballon B genau die Temperatur $+ 10^0$ C. gehabt hätte.

NaCl. Moleculargewicht 58,5.

1. n = Normal-Lösung. 5,85 g NaCl + 100 g aq.

t	m	Corr.	m_c	m_{10}
10,5°	25,3 mg	−1,5 mg	23,8 mg	23,8 mg
10,8	25,7 „	−1,3 „	24,3 „	24,4 „
9,8	23,3 „	0	23,3 „	23,3 „
8,4	22,0 „	+1,1 „	23,1 „	22,9 „
10,7	21,4 „	+0,8 „	22,2 „	22,3 „
10,2	23,3 „	+0,8 „	24,1 „	24,1 „
9,7	23,9 „	+0,8 „	24,7 „	24,7 „
				Mittel: 23,64 mg

2. $2n$ = zweifach Normal-Lösung. 11,70 g NaCl + 100 g aq.

10,5°	47,6 mg	−0,4 mg	47,2 mg	47,3 mg
9,8	47,6 „	−0,8 „	46,8 „	46,8 „
10,7	47,6 „	−0,8 „	46,8 „	46,9 „
10,4	48,3 „	−0,8 „	47,5 „	47,6 „
				Mittel: 47,15 mg

3. $3n$ = dreifach Normal-Lösung. 17,55 g NaCl + 100 g aq.

8,5°	73,4 mg	−0,8 mg	72,6 mg	72,2 mg
8,1	74,5 „	−0,8 „	73,7 „	73,2 „
9,9	73,4 „	−0,5 „	72,9 „	72,9 „
9,7	74,2 „	−0,5 „	73,7 „	73,6 „
				Mittel: 73,0 mg

4. $4n$ = vierfach Normal-Lösung. 23,40 g NaCl + 100 g aq.

10,5°	100,7 mg	+0,5 mg	101,2 mg	101,3 mg
6,0	104,5 „	−0,3 „	104,2 „	103,0 „
10,2	101,0 „	−0,3 „	100,7 „	100,8 „
9,8	102,7 „	−0,3 „	102,4 „	102,3 „
				Mittel: 101,85 mg

5. $5n$ = fünffach Normal-Lösung. 29,25 g NaCl + 100 g aq.

6,7°	131,9 mg	0,0 mg	131,9 mg	130,3 mg
8,4	132,9 „	0,0 „	132,9 „	132,1 „
9,7	131,3 „	0,0 „	131,3 „	131,1 „
11,1	133,6 „	+0,4 „	134,0 „	134,5 „
10,4	135,5 „	0,0 „	135,5 „	135,7 „
				Mittel: 132,5 mg

6. $6n$ = sechsfach Normal-Lösung. 35,50 g NaCl + 100 g aq.

10,4°	168,4 mg	−2,5 mg	165,9 mg	166,1 mg
9,8	166,7 „	−2,5 „	164,2 „	164,1 „
8,3	166,0 „	−0,8 „	165,2 „	164,2 „
9,0	165,7 „	−0,8 „	164,9 „	164,5 „
				Mittel: 164,7 mg

Ein Blick auf die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Beobachtungen, welche übrigens als die zuerst aus-

geführten noch verhältnissmässig unsicherer als die späteren waren, zeigt dass im Allgemeinen die Beobachtungen am Calorimeter in einem Intervall von etwa 2 mg Hg schwanken, also eine Beobachtung als sicher auf 1 mg Hg angesehen werden kann.

Das Volumen des Ballons B bei 10° war 15701,8 ccm. Es würde also nach meinen früheren Beobachtungen in den vollständig evacuirten und zu +10° überhitzten Ballon soviel Wasser hineinverdampfen, dass 682 mg Hg aus der Saugspitze austräten. Diese würden einen Druck im Ballon von $p_w = 4{,}62$ mm Hg hervorbringen; also bringt eine Unsicherheit der Beobachtung von 1 mg Hg am Calorimeter eine Unsicherheit der Dampfspannungsbeobachtung von 4,62/682 mm Hg = 0,0068 mm Hg hervor. Das Mittel aus vier Beobachtungen wird also gewiss als auf 0,003 mm Hg sicher angesehen werden können. Eine derartige Sicherheit ist durch kathetometrische Beobachtungen überhaupt nicht erreichbar; im Uebrigen hindert Nichts durch Wahl eines noch grösseren Ballons die Sicherheit der Beobachtungen noch beliebig zu vergrössern.

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerthe der am Kochsalz und den anderen Salzen gemachten Beobachtungen und die sich daran anschliessende Berechnung der Dampfspannungsverminderungen enthalten.

Tabelle II.

Es bedeutet n, $2n$, $3n$ etc. Normal-, Doppelt-, Dreifach etc. Normallösung.

S die Gewichtsmenge trockenen Salzes, welche zu 100 g aq zugesetzt, die Lösung ergibt.

m_{10} der Mittelwerth der bei den Versuchen beobachteten, aus der Saugspitze ausgetretenen Quecksilbermengen in mg.

Δ die Differenzen der einander folgenden m_{10}.

$\pi = p_w - p_s$ die Dampfspannungsverminderung.

$\pi = m_{10}/682 \,.\, p_w$ (siehe vorher).

p_s die Spannung des bei 0° über der Lösung gesättigten Wasserdampfes.

V_{10} Volumen des Ballons B bei 10° = 15701,8 ccm.

NaCl Moleculargewicht 58,5.

Concentration n	S	m_{10}	Δ	π in mm Hg	p_s in mm Hg
0 n	0	0	23,64	0	4,620
1 n	5,85 g	23,64 mg	23,51	0,1601 mm	4,460
2 n	11,70 „	47,15 „	25,85	0,3194 „	4,301
3 n	17,50 „	73,0 „	28,85	0,4945 „	4,125
4 n	23,40 „	101,85 „	30,65	0,6900 „	3,930
5 n	29,25 „	132,50 „	32,20	0,8976 „	3,722
6 n	35,50 „	164,70 „		1,1157 „	3,504

KCl Moleculargew. 74,5.

0 n	0	0	21,86	0	4,620
1 n	7,45 g	21,86 mg	21,56	0,1481 mm	4,472
2 n	14,90 „	43,42 „	20,1	0,2941 „	4,326
3 n	22,35 „	63,50 „	15,7	0,4301 „	4,190
3,83 n	28,5 „	79,20 „		0,5365 „	4,083

$NaNO_3$ Moleculargew. 84,9.

0 n	0	0	20,2	0	4,620
1 n	8,49 g	20,2 mg	17,8	0,1369 mm	4,483
2 n	16,98 „	38,0 „	32	0,2574 „	4,363
4 n	33,96 „	70,0 „	28,4	0,4742 „	4,146
6 n	56,94 „	98,4 „	30,13	0,6666 „	3,953
8 n	67,92 „	128,53 „		0,8707 „	3,749

KBr Moleculargew. 119.

0 n	0	0	21,3	0	4,620
1 n	11,9 g	21,3 mg	22,35	0,1443 mm	4,476
2 n	23,8 „	43,65 „	20,35	0,2957 „	4,324
3 n	35,7 „	64,0 „	22,10	0,4336 „	4,186
4 n	47,6 „	86,1 „		0,5833 „	4,037

KJ Moleculargew. 166.

0 n	0	0	44,8	0	4,620
2 n	33,2 g	44,8 mg	45,0	0,3035 mm	4,316
4 n	66,4 „	89,8 „	45,5	0,6083 „	4,012
6 n	99,6 „	135,25 „	34,0	0,9162 „	3,704
7,5 n	124,5 „	169,2 „		1,1462 „	3,474

LiCl Moleculargew. 42,5.

0 n	0	0	50,2	0	4,620
2 n	8,5 g	50,20 mg	66,10	0,340 mm	4,280
4 n	17,00 „	115,70 „	163,55	0,7838 „	3,836
7,9 n	33,59 „	279,25 „	88,65	1,892 „	2,728
10 n	42,5 „	367,90 „		2,492 „	2,128

Uebersieht man die in der vorstehenden Tabelle enthaltenen Resultate, so ergibt sich zunächst als allgemeines Resultat, dass bei den Salzen KCl, KBr und KJ die Dampfspannungsverminderung so nahezu dem Salzgehalt proportional ist, dass man die Abweichungen als durch Beobach-

tungsfehler bedingt ansehen kann. Für diese Salze gilt also bei 0° das Wüllner'sche Gesetz, dass die Dampfspannungsverminderung proportional dem Salzgehalt ist.

Dieses Gesetz gilt aber nicht mehr für $NaNO_3$, denn dort zeigt sich deutlich, dass die Dampfspannungsverminderung mit zunehmendem Salzgehalt abnimmt, während sie bei NaCl und in noch viel stärkerem Maasse bei LiCl mit zunehmendem Salzgehalt zunimmt.

Die in der Fig. 2 gezeichneten Curven geben als Ordinaten die Dampfspannung p, gemessen in mm Hg in ihrer Abhängigkeit von der Concentration, welche als Abscisse aufgetragen ist. Es sind nur die Curven für NaCl, LiCl, KCl und $NaNO_3$ gezeichnet; diejenigen von KBr und KJ fallen so nahe mit derjenigen von KCl zusammen, dass ihre Wiedergabe die Uebersichtlichkeit stören würde.

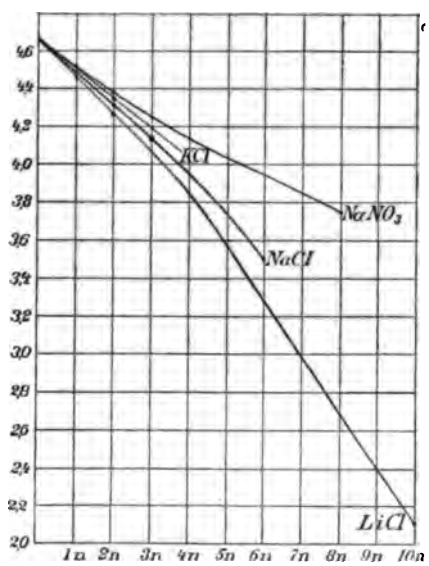


Fig. 2.

Ich muss gestehen, dass das Ergebniss meiner Versuche, dass die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung von der Concentration für verschiedene Salze verschieden ist, mich sehr in Erstaunen setzte, denn ich hatte erwartet, dass sich alle Salze so verhielten, wie $NaNO_3$, dass also die Dampfspannungsverminderung mit zunehmender Concentration abnehme.

Zu dieser Vermuthung hatten mich verschiedene Ueberlegungen veranlasst; unter anderen auch die, dass nach der Theorie von van 't Hoff die Dampfspannungsverminderung nur abhängt von der Zahl der gelösten Molecüle; nehmen wir weiter mit Arrhenius an, dass in verdünnteren

Lösungen mehr Molecüle dissocirt sind, als in concentrirteren, so folgt, dass in verdünnteren Lösungen relativ mehr Ionen auf die Herabsetzung der Dampfspannung wirken, als in concentrirteren, und daraus folgt, dass die Dampfspannungsverminderung mit zunehmender Concentration abnehmen müsse.

Die Thatsache jedoch, dass die Abhängigkeit der Dampfspannungsverminderung für verschiedene Salze verschieden ist, erscheint zweifellos; auch ist dieselbe von früheren Beobachtern, so von Tammann[1]) und R. Emden[2]) für dieselben Salze, aber für andere Temperaturen ebenfalls beobachtet.

Ein genauer Vergleich der neuen Daten mit denen der genannten Beobachter lässt diese Thatsache klar hervortreten; dieser Vergleich ist aber noch in anderer Beziehung wichtig, denn er gestattet ein Urtheil zu gewinnen über die Gültigkeit des zuerst von von Babo ausgesprochenen Gesetzes, dass das Verhältniss der Dampfspannung p_w des reinen Wasser zu derjenigen einer Salzlösung p_s bei derselben Temperatur constant, d. h. von der Temperatur unabhängig sei.

Zu diesem Vergleiche benutze ich die Beobachtungen Tammann's. Ich beschränke mich auf einen Vergleich mit diesen, weil einmal das Beobachtungsmaterial Tammann's sehr reichhaltig ist und zweitens die Beobachtungen sicher bei constanter Temperatur 100° C. ausgeführt sind. Die Beobachtungen Emden's ergeben übrigens, soweit ein Vergleich mit meinen Beobachtungen möglich ist, dasselbe Resultat.

In der folgenden Tab. III stelle ich nebeneinander Tammann's bei 100° und meine bei 0° geltenden Dampfspannungen der Salzlösungen p_s und der sich daraus ergebenden Werthe des Verhältnisses $p_w : p_s$.

---

1) G. Tammann, Mém. de l'acad. des sciences St. Peterburg. (7) **35.** No. 9. 1887.

2) R. Emden, Wied. Ann. **31.** p. 1. 1887.

Tabelle III.

Concentration		Tammann $t=100°$ $p_w=760$ mm Hg		Dieterici $t=0_0$ $p_w=4{,}62$ mm Hg.	
		p_s	$p_w:p_s$	p_s	$p_w:p_s$
NaCl	n	734,8 mm	1,033	4,460 mm Hg	1,036
	$2n$	707,9 „	1,073	4,301 „	1,074
	$3n$	680,0 „	1,118	4,125 „	1,120
	$4n$	649,0 „	1,171	3,930 „	1,176
	$5n$	617,0 „	1,232	3,722 „	1,241
	$6n$	583,5 „	1,302	3,504 „	1,315
KCl	n	735,6 mm	1,033	4,472 „	1,033
	$2n$	711,2 „	1,069	4,326 „	1,068
	$3n$	685,9 „	1,108	4,190 „	1,103
	$3{,}83n$	663,7 „	1,145	4,083 „	1,131
$NaNO_3$	n	737,5 mm	1,0305	4,483 „	1,0305
	$2n$	713,8 „	1,065	4,363 „	1,059
	$4n$	669,7 „	1,135	4,146 „	1,114
	$6n$	628,3 „	1,209	3,953 „	1,169
	$8n$	592,2 „	1,283	3,749 „	1,232
KBr	n	735,8 mm	1,033	4,476 „	1,032
	$2n$	709,2 „	1,072	4,324 „	1,069
	$3n$	683,5 „	1,112	4,186 „	1,104
	$4n$	654,5 „	1,161	4,037 „	1,144
KJ	$2n$	707,8 mm	1,074	4,316 „	1,071
	$4n$	647,8 „	1,173	4,012 „	1,151
	$6n$	588,2 „	1,292	3,704 „	1,247
	$7{,}5n$	548,0 „	1,387	3,474 „	1,330
LiCl	$2n$	702,9 mm	1,081	4,280 „	1,080
	$4n$	627,5 „	1,211	3,836 „	1,204
	$7{,}9n$	453,5 „	1,676	2,728 „	1,694
	$10n$	366,5 „	2,074	2,128 „	2,171

Der Vergleich der Zahlen, welche das Verhältniss $p_w:p_s$ darstellen, ergibt den entschiedenen Beweis für das thatsächliche Bestehen des v. Babo'schen Gesetzes. Einige der Zahlen weichen ja voneinander ab, so namentlich die Zahlen für die stark concentrirten Lösungen von $NaNO_3$, KJ und die letzte von LiCl; möglich dass hier oder dort Beobachtungsfehler vorliegen. Sehen wir aber von diesen wenigen abweichenden Zahlen ab, so tritt mit unerwarteter Schärfe das Resultat hervor, dass der Quotient p_w/p_s aus den bei 100° von Tammann gemachten Beobachtungen sich als derselbe berechnet, wie der aus meinen Beobachtungen für 0° sich ergebende. Die ausserordentlich gute Uebereinstimmung zwischen beiden Zahlenreihen ist um so auffallender, als die Beobachtungen nach ganz verschiedenen Metho-

den ausgeführt sind; denn Tammann hat einfach direct die Depression beobachtet, welche die Salzlösungen im Barometer hervorbrachten, während meine Beobachtungen und Berechnungen auf calorimetrischem Wege gewonnen sind und sich stützen auf die Resultate meiner früheren calorimetrischen Untersuchungen. Wenn auf zwei so verschiedenen Wegen und für zwei so weit auseinanderliegende Temperaturen sich die Constanz des Verhältnisses $p_w : p_s$ ergibt, so können wir den experimentellen Beweis für die allgemeine Gültigkeit des von Babo'schen Gesetzes als erbracht erachten.

R. Emden hat aus seinen bei mittleren Temperaturen nach kathetometrischer Methode ausgeführten Beobachtungen ebenfalls schon dasselbe Gesetz als gültig nachzuweisen gesucht. Konnte man gegen diesen Beweis noch Einwendungen erheben, dass ein Fehler der Methode — etwa Spuren von Luft im Vacuum des Barometers — vorlag, oder dass man der Constanz der Temperatur bei den Beobachtungen nicht sicher genug sein konnte, oder endlich, dass das Temperaturintervall, in dem die Beobachtungen ausgeführt sind, nicht weit genug war, so kann man jetzt diese Einwendungen nicht mehr erheben, sondern muss den Satz als gültig — jedenfalls im Temperaturintervall von 0—100° und für die weniger concentrirten Lösungen der untersuchten Salze — ansehen, dass das Verhältniss der Dampfspannungen zweier verschieden concentrirter Salzlösungen eine von der Temperatur unabhängige Grösse sei.

6. Dieses Ergebniss ist für die Theorie von grosser Wichtigkeit. Es ist bekannt, dass sowohl Kirchhoff aus der Theorie der „Wirkungsfunction" wie auch von Helmholtz aus der Theorie der „freien Energie" für die Lösungswärme l eines Salzes in einem Lösungsmittel bez. für die Verdünnungswärme eine Gleichung gefolgert haben, welche die mechanisch gemessene Lösungswärme $J.l$ aus der absoluten Temperatur ϑ und den Dampfspannungen des Lösungsmittels — p_w für Wasser — und der entstandenen Salzlösung p_s zu berechnen gestattet. Dieselbe lautet:

$$J.l = R.\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} ln \frac{p_w}{p_s},$$

worin R die Gasconstante also in unserem Falle für Wasserdampf bedeutet.

Die Gültigkeit dieser Gleichung beruht auf der Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes. Dieses ist für Wasserdampf bei 0° nachgewiesen, also ist die Gleichung für 0° anwendbar.

Oben ergab sich aber, dass ebenfalls für Wasserdampf $p_w : p_s$ von der Temperatur ϑ unabhängig ist, und daher ergibt die obige Gleichung bei 0°:

$$Jl = 0.$$

Wir wissen aber, dass die Lösungswärmen der Salze bei 0° nicht Null sind, und um sichere Daten zu gewinnen, habe ich ausserdem durch Herrn R. Scholz die Lösungswärmen bei 0° derselben Salze, welche ich auf ihre Dampfspannung untersuchte, sorgfältig in ihrer Abhängigkeit von der Concentration untersuchen lassen; das Ergebniss der Untersuchung war, wie erwartet wurde, dass die Lösungsbez. Verdünnungswärmen dieser Salze sehr erhebliche sind und mit abnehmender Concentration im allgemeinen zunehmen. Die genauen Zahlen wird Herr Scholz selbst mittheilen.

Der Widerspruch, der hier zwischen Theorie und Erfahrung hervortritt, ist schon mehrfach bemerkt. L. Arons[1]) suchte ihn dadurch zu beseitigen, dass er an Stelle des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes für den Wasserdampf die Zustandsgleichung von Clausius einführte; das Ergebniss war ein negatives, der Widerspruch liess sich nicht durch diese Annahme beseitigen. Diesen Weg zu betreten sind wir aber jetzt auch nicht mehr berechtigt, nachdem die Gültigkeit des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes für den bei 0° gesättigten Wasserdampf erwiesen ist. Weiter hat Duhem[2]) die Kirchhoff-Helmholtz'sche Gleichung für die Lösungswärme dadurch zu erweitern gesucht, dass er noch die Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur in die Formel einführte. Auch dieser Versuch hebt den bestehenden Widerspruch nicht auf; denn erstens

1) L. Arons, Wied. Ann. 25. p. 408. 1885.
2) Duhem, Ann. éc. norm. sup. Paris. (3) 4. p. 381. 1887.

ergibt sich aus den Gleichungen Duhem's, dass die Verdünnungswärmen für Salze, welche dem Babo'schen Gesetze folgen, gleich Null sein müssen: dies widerspricht der Erfahrung. Zweitens müssten die Lösungswärmen für solche Salze, welche eine der Concentration proportionale Dampfspannungsverminderung zeigen, also wie KCl, KBr und KJ nach unseren Beobachtungen, unabhängig von der Concentration sein; auch diese Folgerung widerspricht der Erfahrung.

Man könnte weiter annehmen, dass die mit dem Lösen des Salzes verbundenen Contractionen die Differenz herbeiführen. Berechnet man jedoch mit Hülfe der bekannten Contractionscoëfficienten und der Compressibilitätscoëfficienten der Salzlösungen, wie sie von Röntgen und Schneider beobachtet sind, die Compressionsarbeiten und versucht, ob vielleicht die Lösungswärmen allein als ein Aequivalent jener Compressionsarbeiten aufgefasst werden können, so erkennt man bald, dass die letzteren viel zu klein sind, als dass sie die grossen Werthe der Lösungswärmen ausmachen könnten. Abgesehen von einer Uebereinstimmung in den Zahlenwerthen ist nicht einmal eine solche in der Grössenordnung vorhanden.

Wir müssen uns also der Theorie selbst zuwenden, und ich will im Folgenden anzugeben suchen, wodurch die Differenz veranlasst ist.

Die Gleichung für die Lösungswärme:

$$(1) \qquad J.l = R.\vartheta^2.\frac{d}{d\vartheta} ln \frac{p_w}{p_s}$$

kann, indem man die Differentiation ausführt, geschrieben werden in der Form:

$$(1_a) \qquad Jl = R.\vartheta^2.\frac{1}{p_w}.\frac{dp_w}{d\vartheta} - R\vartheta^2\frac{1}{p_s}\frac{dp_s}{d\vartheta}.$$

Vergleichen wir hiermit die bekannte Gleichung für die mechanisch gemessene Verdampfungswärme $J\varrho_w$ des Wassers:

$$(2) \qquad J\varrho_w = v.\vartheta.\frac{dp_w}{d\vartheta},$$

welche wir unter Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes schreiben können in der Form:

$$(2_a) \qquad J \cdot \varrho_w = R \cdot \vartheta^2 \cdot \frac{1}{p_w} \cdot \frac{dp_w}{d\vartheta},$$

so erkennen wir, dass die obige Formel (1_a) die Lösungswärme l des Salzes darstellt, als die Differenz der Verdampfungswärme ϱ_w des Wassers und derjenigen ϱ_s der Salzlösung, indem analog:

$$(2_b) \qquad J \cdot \varrho_s = R \cdot \vartheta^2 \cdot \frac{1}{p_s} \cdot \frac{dp_s}{d\vartheta}$$

gesetzt ist. Es sagt also die Gleichung (1_a) dasselbe, wie die Gleichung:

$$(3) \qquad l = \varrho_w - \varrho_s,$$

wobei Lösungs- und Verdampfungswärmen alle bei derselben Temperatur 0° genommen sind.

Diese Gleichung scheint richtig zu sein, denn verstehen wir unter ϱ_s die Verdampfungswärme einer concentrirten Salzlösung, so sagt sie aus, dass die Wärme, welche beim Lösen hat zugeführt werden müssen, um die Temperatur constant zu halten, beim Verdampfen und dem damit verbundenen Auskrystallisiren des Salzes wiedergewonnen wird. Indessen stellt die Formel (2_b) nicht den gesammten calorimetrischen Effect dar, der beim Verdampfen einer Salzlösung auftritt; denn dieser besteht erstens aus derjenigen Wärme, welche nöthig ist, um das Wasser der Salzlösung in Dampf von der Spannung p_s und der Temperatur $\vartheta = 0°$ überzuführen, und zweitens aus derjenigen Wärme, die der Arbeit äquivalent ist, welche aufgewendet werden muss, um die gelösten Salzmolecüle zu festem Salz zu vereinigen, eine Arbeit, welche wir als negative Disgregationsarbeit bezeichnen können, oder auch nach van 't Hoff Arbeit gegen den osmotischen Druck. Nur die erst genannte Wärmemenge gibt die Gleichung (2_b), während sie die zweite nicht enthält; sie gibt also die Verdampfungswärme des Wassers, wenn das Salz ungelöst neben dem Wasser im Dampfraum vorhanden ist, und ist nur anwendbar auf Flüssigkeiten, welche beim Verdampfen in ihren eigenen Dampf übergehen und aus diesem allein durch Condensation wieder gewonnen werden können.

Ich halte es nicht für überflüssig, noch durch einen anderen Gedankengang die Unrichtigkeit der Formel (3) zu

erweisen: Durch die Gleichung (3) ist folgender isotherme Kreisprocess als reversibel ausgesprochen:

Es sei gegeben 1 g Wasser und getrennt davon so viel Salz, als zu einer concentrirten Lösung nöthig ist, also p g Salz, beide bei 0°.

1. Operation: Das Salz werde bei 0° gelöst; zur Constanterhaltung der Temperatur muss die Wärme l zugeführt werden.

2. Operation: Das Wasser der Salzlösung werde bei constanter Temperatur in Dampf von der Spannung p_s übergeführt, wozu gemäss den bisherigen Bezeichnungen die Wärme ϱ_s zugeführt werden muss.

3. Operation: Der Dampf von der Spannung p_s werde vom Salz getrennt und auf p_w isotherm comprimirt. Da der Dampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, wird die bei der Compression geleistete Arbeit in Wärme umgesetzt und diese bei Constanterhaltung der Temperatur wieder gewonnen.

4. Operation: Der Dampf werde isotherm comprimirt, er condensirt sich zu reinem Wasser und wir gewinnen die Condensationswärme oder die negative Verdampfungswärme. Also $\varrho_w = \varrho_s + l$.

Der durch diesen Kreisprocess erreichte Endzustand ist derselbe wie der Anfangszustand, wir erhalten Wasser und Salz getrennt bei derselben Temperatur.

Dieser Kreisprocess ist aber nicht reversibel, weil die Operation 1 nicht reversibel ist. Wohl kann man die Operationen 4, 3, 2 rückwärts ausführen und dadurch zu einer concentrirten Salzlösung von 0° kommen; von dieser können wir aber nicht zu dem Anfangszustand zurückgelangen, ohne dass wir noch eine Arbeit leisten, welche darin besteht, dass wir aus der Salzlösung die Salzmolecüle zusammenziehen und sie zu festem Salz vereinigen; dies ist dieselbe Arbeit, auf welche wir vorher schon geführt wurden, die negative Disgregationsarbeit oder die Arbeit gegen den osmotischen Druck. Gesetzt, wir könnten diese Arbeit d leisten, so ergibt nunmehr die Gleichsetzung der zu- bez. abgezogenen Wärmemengen die Gleichung:

$$\varrho_w = \varrho_s + l + d,$$

und da wegen der Gültigkeit des Babo'schen Gesetzes:

$$\varrho_w = \varrho_s$$

ist, folgt:

$$+ l = - d;$$

also ist die Lösungswärme — abgesehen von dem kleinen auf Volumencontraction entfallenden Antheil — allein ein Aequivalent der Arbeit, welche nöthig ist, um die Salzmolecüle im Wasser zu vertheilen, oder, wenn wir die zwar bestimmten, aber noch streitigen Anschauungen van 't Hoff's annehmen, die Arbeit, welche der osmotische Druck bei der Lösung leistet.

Die Theorie der freien Energie, wie sie Herr von Helmholtz durchgeführt und auf den Lösungsvorgang angewendet hat, führt zu der besprochenen Gleichung für die Lösungs- bez. Verdünnungswärme dadurch, dass man die Differenz der freien Energie von reinem Wasser und der Salzlösung bildet. Ich habe mich bemüht, die Gleichung dadurch zu erweitern, dass ich die Aenderung der Gesammtenergie zu berechnen suchte. Die Ueberlegungen haben nicht zu einem klaren Ziele geführt, weil die Theorie der freien Energie basirt ist auf der Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, dieser aber nur auf unseren Kreisprocess angewendet werden kann, wenn man jene hypothetische osmotische Arbeit mit in den Kreis der Betrachtung zieht.

Ein weiteres Eingehen auf diese Frage muss ich mir bis zur Veröffentlichung der genauen Werthe für die Lösungswärmen einiger Salze bei 0° versparen.

7. Die gewonnenen Resultate fordern noch weiter zu einem Vergleich heraus mit der Theorie des osmotischen Druckes, die von van 't Hoff eingeführt, von Ostwald, Arrhenius und Anderen weiter ausgebaut ist. Nach dieser Theorie ist die relative Dampfspannungsverminderung Δ, welche durch Zusatz von P g eines Salzes vom Moleculargewicht M zu 100 g eines Lösungsmittels vom Moleculargewicht M' hervorgebracht wird, gegeben durch die Gleichung:

$$\Delta = \frac{M'}{M} \cdot \frac{P}{100}.$$

Für wässerige Normallösungen ist $P = 0{,}1 \,.\, M$ und $M' = 18$,

also: $$\Delta = \frac{p_w - p_s}{p_w} = \frac{1}{55{,}5},$$

also bei 0°:

$$p_w - p_s = \frac{1}{55{,}5} \cdot p_w = 0{,}0832 \text{ mm Hg.}$$

Es ist bekannt, dass Arrhenius für Electrolyte den Widerspruch zwischen der Theorie und der Erfahrung durch die Einführung eines Activitätscoëfficienten i zu heben sucht, welchen er aus den Gefrierpunktserniedrigungen und aus der electrischen Leitfähigkeit berechnet.[1]) In der folgenden kleinen Tabelle IV stelle ich nebeneinander die für Normallösungen der hier in Betracht kommenden Salze von Arrhenius berechneten Werthe von i und denselben Coëfficienten berechnet aus meinen Dampfspannungsbeobachtungen.

Tabelle IV.

	i aus Gefrierpunktsbest. nach Arrhenius.	i aus electr. Leitfähigkeit nach Arrhenius.	i aus den Dampfspannungsbeobachtungen.
NaCl	1,90	1,82	1,92
KCl	1,82	1,86	1,78
KBr	1,90	1,92	1,74
KJ	1,90	1,92	1,82
LiCl	1,99	1,75	1,92
$NaNO_3$	1,82	1,82	1,65

Die Uebereinstimmung der neu berechneten Werthe von i mit den Zahlen von Arrhenius ist keine sehr gute, indessen sind doch die vorkommenden Abweichungen nicht grösser als diejenigen, welche sich auch zwischen den Werthen von Arrhenius zeigen.

Um einen weiteren Vergleich zu ermöglichen, habe ich noch einige Beobachtungen über die Dampfspannungsverminderungen bei 0° von Nichtleitern ausgeführt, und zwar an Rohrzucker und an Harnstoff. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle V enthalten, welche genau ebenso angeordnet ist, wie Tabelle II.

1) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 631. 1887.

Tabelle V.

Concentration	S	m_{10} mg Hg	Δ	π Dampfspannungs-verminderung	p_s
		Rohrzucker, Moleculargewicht 341.			
0			26,6		4,62
2 n	68,2 g	26,6 mg		0,181 mm Hg	4,439
		Harnstoff, Moleculargewicht 60.			
0 n					4,62
2 n	12,0	19,99	19,99	0,1354	4,485
4 n	24,0	39,00	19,01	0,2642	4,356
6 n	36,0	60,20	21,2	0,4078	4,212
10 n	60,0	96,20	18,0	0,6517	3,968

Die Beobachtungen zeigen, dass die durch diese Stoffe hervorgebrachten Dampfspannungsverminderungen nur etwa halb so gross sind, wie die durch die Salze bewirkten; die Activitätscoëfficienten ergeben sich für Rohrzucker = 1,08 und für Harnstoff = 0,84, liegen also dem geforderten Werthe 1 ebenso nahe, wie diejenigen Werthe, welche Arrhenius für verschiedene Nichtleiter aus den Gefrierpunktsbeobachtungen berechnet.

Wenn nun auch die bisher aufgewiesene Uebereinstimmung die Dissociationstheorie zu bestätigen scheint, so muss doch ein Punkt hervorgehoben werden, welcher gegen sie spricht. Nach der Hypothese von Arrhenius müssen wir annehmen, dass i von der Concentration abhängt, und zwar mit zunehmender Concentration abnimmt; zu dieser Annahme zwingen uns die Beobachtungen über die Abhängigkeit der electrischen Leitfähigkeit der Salzlösungen von der Concentration. Berechnen wir an der Hand der neuen Beobachtungen die Activitätscoëfficienten für die verschiedenen Concentrationen, so finden wir nur in einem Falle, bei den Lösungen von $NaNO_3$ eine, wenn auch geringe, Abnahme der i mit zunehmender Concentration, für KCl, KBr und KJ würde i constant und für NaCl und LiCl sogar zunehmend sein mit steigender Concentration.

Diese Thatsache steht mit der Dissociationshypothese in Widerspruch; an der Realität derselben wird man aber nicht zweifeln können, wenn man bedenkt, dass Tammann und Emden bei denselben Salzen die gleiche Beobachtung gemacht haben.

Breslau 1891.

II. *Bestimmung der Elasticitätsconstanten einiger dichter Mineralien; von P. Drude und W. Voigt.*

Mitgetheilt von W. Voigt.

Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen über die Elasticitätsverhältnisse dichter Mineralien sollen einerseits nur Zahlenwerthe für gewisse wohldefinirte und nach aller Wahrscheinlichkeit, wie auch nach dem Resultat der angestellten Prüfungen sehr vollständig isotrope Körper liefern, andererseits aber und hauptsächlich zur Prüfung der von mir früher mitgetheilten Theorie der Elasticität für isotrope Körper dienen.

Nach dieser Theorie[1]) bestehen die meisten, vielleicht alle uns isotrop erscheinenden Körper aus Krystallfragmenten, welche in allen möglichen Orientirungen theils mit, theils ohne ein zwischenliegendes Bindemittel aneinander gefügt sind. Sind diese Krystallbrocken sämmtlich von gleicher Substanz, dabei klein gegen die Dimensionen der beobachteten Stücke des Mittels, aber gross gegen die Molecularwirkungssphäre, und erfüllen sie ohne fremde Zwischenschicht den ganzen Körper, so ist es möglich, die Elasticitätsconstanten des aus ihnen gebildeten „quasi isotropen" Körpers aus denjenigen der regelmässig krystallisirten Substanz zu berechnen. Befinden sich aber zwischen den einzelnen Fragmenten Räume von derselben Grössenordnung, welche mit Luft oder einem andern Mittel von sehr geringem elastischen Widerstand erfüllt sind, so werden die absoluten Werthe der Constanten zwar kleiner ausfallen, als die vorstehende Berechnung ergibt, ihr Verhältniss aber wird den berechneten Werth sehr nahe annehmen müssen.

Eine experimentelle Prüfung der auseinandergesetzten Theorie erfordert die Bestimmung der Elasticitätsconstanten mehrerer Substanzen sowohl im regelmässig krystallisirten, als im dichten Vorkommen; über die Schwierigkeit der Auf-

1) W. Voigt, Wied. Ann. **38.** p. 573. 1889.

findung hierzu brauchbaren Materiales habe ich früher gesprochen.

Der Untersuchung sind unterworfen worden: Dichter Flussspath, Solnhofener Lithographenstein, zwei Sorten dichter Baryt, Feuerstein, Opal, zwei Sorten Obsidian; die Mittheilung der an ihnen erhaltenen Resultate bildet den Inhalt der nachfolgenden Arbeit.

Die Zahlwerthe, welche die Beobachtung der erstgenannten vier Substanzen geliefert hat, sind, soweit sie zur Prüfung der erwähnten Theorie dienen konnten, schon früher mitgetheilt worden.[1]) Die Uebereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Constantenverhältnissen war im Allgemeinen befriedigend, in einem Falle sogar sehr gut.

Von den an den übrigen Mineralien erhaltenen Constanten kommen die auf die Obsidiane bezüglichen für die Prüfung der Theorie garnicht in Betracht. Von den Feuerstein und Opal entsprechenden Zahlen möchte man von vornherein das Gleiche annehmen; indessen wird sich zeigen, dass ihnen doch für die angeregte Frage eine gewisse und, wie mir scheint, sehr entscheidende Bedeutung zukommt.

Von den Messungen hat Hr. Drude den grössten Theil der Dimensions- und Biegungsbeobachtungen ausgeführt, ich habe die übrigen, sowie sämmtliche Drillungsbeobachtungen angestellt. Die Mittheilung der Resultate geschieht im Folgenden ebenso auszugsweise, wie in den früheren, die Elasticitätsconstanten regelmässiger Krystalle betreffenden Publicationen; etwas ausführlichere Beobachtungstafeln finden sich an den unten angeführten Orten[2]). In den Tafeln habe ich, weil mitunter die absoluten Werthe der Biegungs- und Drillungswiderstände E und T für verschiedene Stäbchen in Folge von Unregelmässigkeiten der Form oder von innern Störungen ziemlich von einander abweichen, ihre Verhältnisse aber, auf welche jene Umstände weniger einwirken, nahezu gleich sind, alle auf dasselbe Stäbchen bezüglichen Beobachtungen zusammengestellt.

Um eine gewisse Sicherheit dafür zu erlangen, dass

1) W. Voigt. l. c. p. 585.

2) P. Drude u. W. Voigt, Gött. Nachr. 1889, Nr. 19. 1890, Nr. 16.

innerhalb der untersuchten Körper merkliche Veränderungen der Elasticität mit der Richtung nicht stattfinden, sind, soweit es anging, die Stäbe so geschnitten, dass die Breitseite der einen Gattung (A) in die Ebene der Schmalseite der anderen (B) fällt, während die Längsrichtungen beider übereinstimmen. Wären die Richtungen normal zur Längsaxe elastisch ungleichwerthig, so müssten im Allgemeinen die Drillungen bei diesen beiden Gattungen von Stäben verschiedene Widerstände finden. Indessen hat die Beobachtung in keinem Falle derartiges ergeben.

Die Bedeutung der Bezeichnungen in den folgenden Tafeln ist dieselbe wie in den früher mitgetheilten. L, B, D sind die bei den bezüglichen Messungen in Rechnung zu ziehenden Dimensionen der benutzten Prismen, die ersteren in mm, die letzteren in (1/992,6) mm ausgedrückt. Die η sind die in 0,000 295 4 mm ausgedrückten Biegungen bei der Belastung P, die η' die Eindrückungen der Lager resp. der Belastungsschneide bei derselben Belastung, berechnet mit Hilfe von besonderen Biegungsbeobachtungen, welche die Stäbchen in der Länge von nur 14 mm benutzten. Die σ sind die bereits von der Tangente auf den Bogen reducirten Ablesungen an der Beobachtungsscala, die erhalten wurden bei einer Drillung des Stäbchens mit dem Gewicht P an dem Hebelarm $R = 36{,}80$ mm, ausgedrückt in Millimetern der Scala, die um 0,003 74 zu gross waren. Die Scala stand um $A = 517\,3$ mm von den mit dem gedrillten Stäbchen verbundenen Spiegeln ab.

ϑ ist die Temperatur nach Reaumur, bei welcher die Messungen vorgenommen sind; wo dieselbe nicht ausdrücklich erwähnt ist, war sie nahe 14°.

Die Berechnung der Biegungswiderstände E und Biegungscoëfficienten E geschah nach der Formel:

$$E = \frac{1}{\mathrm{E}} = \frac{PL^3}{4(\eta - \eta')D^3B},$$

die der Drillungswiderstände T und Drillungscoëfficienten T nach:

$$T = \frac{1}{\mathrm{T}} = \frac{6PRLA}{\sigma D^3 B\left(1 - \frac{D}{B}\,0{,}630\right)};$$

aus ihnen folgen die beiden Elasticitätsconstanten a und b durch die Beziehungen:

$$a = \frac{T(4T-E)}{(3T-E)}, \quad b = \frac{T(E-2T)}{(3T-E)}.$$

Die Erfüllung der Poisson'schen Relation:

$$a = 3b$$

verlangt, dass:

$$\frac{E}{T} = 2{,}5.$$

1. **Dichter Flussspath** von Stolberg am Harz; ich verdanke das bezügliche Stück Herrn Prof. Liebisch.

Farbe grau mit röthlichen Flecken; Gefüge äusserst feinkörnig, doch nicht ganz frei von Störungen und Sprüngen. Gestalt der Stäbchen sehr regelmässig, Politur ziemlich vollkommen.

A I. Biegung. $L = 64{,}07$, $B = 5986$, $D = 1854{,}7$, $P = 110$,
$\eta = 60{,}55$, $\eta' = 1{,}70$ $\quad E = 10\,570\,000.$
Drillung. $L = 50{,}07$, $B = 5991$, $D = 1855{,}9$, $P = 100$.
$\sigma = 42{,}0$ $\quad T = 4\,280\,000.$
$E/T = 2{,}47.$

Der Werth von T ist nicht sehr sicher.

A II. Biegung. $L = 14{,}07$, $B = 5970$, $D = 1858{,}1$, $P = 110$,
$\eta = 2{,}35$;
$L = 58{,}07$,
$\eta = 45{,}95$, $\eta' = 1{,}70$ $\quad E = 10\,420\,000.$
Drillung. $L = 45{,}54$, $B = 5976$, $D = 1858{,}8$, $P = 100$,
$\sigma = 38{,}25$ $\quad T = 4\,285\,000.$
$E/T = 2{,}44.$

A III. Biegung. $L = 48{,}07$, $B = 6008{,}5$, $D = 1841{,}8$, $P = 110$,
$\eta = 27{,}25$, $\eta' = 1{,}60$ $\quad E = 10\,420\,000.$
Drillung. $L = 29{,}06$, $B = 6009$, $D = 1842{,}3$, $P = 100$,
$\sigma = 25{,}0$ $\quad T = 4\,300\,000.$
$E/T = 2{,}43.$

B I. Biegung. $L = 64{,}07$, $B = 6135$, $D = 1836{,}8$, $P = 110$,
$\eta = 61{,}25$, $\eta' = 1{,}60$, $\quad E = 10\,490\,000.$
Drillung. $L = 49{,}95$, $B = 6139$, $D = 1837{,}9$, $P = 100$,
$\sigma = 42{,}05$ $\quad T = 4\,254\,000.$
$E/T = 2{,}465.$

B II. Biegung. $L = 14{,}07$, $B = 5888$, $D = 1857{,}3$, $P = 110$,
$\eta = 2{,}15$;
$L = 48{,}07$,
$\eta = 27{,}35$, $\eta' = 1{,}60$ $\quad E = 10\,340\,000.$

Drillung. $L = 52{,}45$, $B = 5901$, $D = 1855{,}0$, $P = 100$,
$\sigma = 44{,}8$ $T = 4\,290\,000$.
$E/T = 2{,}41$.

Gesammtmittel $E = 10\,450\,000$, $\mathrm{E} = 9{,}570 \cdot 10^{-8}$, $E/T = \mathrm{T/E} = 2{,}44$.
$T = 4\,282{,}000$, $\mathrm{T} = 23{,}35 \cdot 10^{-8}$.
$a = 11\,900\,000$, $b = 3\,370\,000$, $a = 3{,}53 \cdot b$.

2. **Solnhofener Lithographenstein,** in der bekannten feinkörnigen Structur.

A I. Biegung. $L = 14{,}07$, $B = 5948$, $D = 1751{,}3$, $P = 110$,
$\eta = 3{,}7$;
$L = 64{,}07$,
$\eta = 128{,}65$, $\eta' = 2{,}3$ $E = 5\,885\,000$.
Drillung. $L = 48{,}50$, $B = 5945$, $D = 1753{,}7$, $P = 50$,
$\sigma = 43{,}8$ $T = 2\,346\,000$.
$E/T = 2{,}51$.

B I. Biegung. $L = 64{,}07$, $B = 5957$, $D = 1769{,}3$, $P = 110$,
$\eta = 124{,}65$, $\eta' = 2{,}30$ $E = 5\,890\,000$.
Drillung. $L = 52{,}02$, $B = 5953$, $D = 1771{,}0$, $P = 50$,
$\sigma = 45{,}3$, $T = 2\,362\,000$.
$E/T = 2{,}495$.

Mittel $E = 5\,888\,000$, $\mathrm{E} = 16{,}98 \cdot 10^{-8}$, $E/T = \mathrm{T/E} = 2{,}505$.
$T = 2\,354\,000$, $\mathrm{T} = 42{,}48 \cdot 10^{-8}$.
$a = 7\,070\,000$, $b = 2\,370\,000$, $a = 2{,}99 \cdot b$.

3. **Dichter Baryt** von Clausthal im Harz, hell graugrünlich; anscheinend ziemlich homogen und wenig gestört. Eingeschlossene Körnchen einer härteren Substanz bilden auf den polirten Flächen kleine Erhebungen und erschweren die Bestimmung der Dicke der Stäbchen.

A I. Biegung. $L = 61{,}07$, $B = 6120$, $D = 1268$, $P = 110$,
$\eta = 282{,}9$, $\eta' = 2{,}7$, $E = 5\,880\,000$.
Drillung. $L = 48{,}20$, $B = 6128$, $D = 1267$, $P = 40$,
$\sigma = 86{,}6$, $T = 2\,270\,000$.
$E/T = 2{,}59$.

A II. Biegung. $L = 14{,}07$, $B = 6125$, $D = 1259$, $P = 110$,
$\eta = 5{,}8$;
$L = 61{,}07$,
$\eta = 289{,}2$, $\eta' = 2{,}3$, $E = 5\,880\,000$.
Drillung. $L = 32{,}33$, $B = 6127$, $D = 1252$, $P = 40$,
$\sigma = 58{,}5$, $T = 2\,380\,000$.
$E/T = 2{,}52$.

B I.	Biegung.	$L = 14{,}07$, $\eta = 5{,}7$; $L = 57{,}07$, $\eta = 237{,}5$,	$B = 5949$, $\eta' = 2{,}2$,	$D = 1263$,	$P = 110$, $E = 5\,960\,000.$
	Drillung.	$L = 46{,}32$, $\sigma = 83{,}25$,	$B = 5954$,	$D = 1261$,	$P = 40$, $T = 2\,325\,000.$ $E/T = 2{,}57.$
B II.	Biegung.	$L = 57{,}07$, $\eta = 232{,}6$,	$B = 5978$, $\eta' = 2{,}2$,	$D = 1275$,	$P = 110$, $E = 5\,890\,000.$
	Drillung.	$L = 42{,}50$, $\sigma = 38{,}1$,	$B = 5982$,	$D = 1273$,	$P = 40$, $T = 2\,340\,000.$ $E/T = 2{,}52.$

Mittel $E = 5\,900\,000$, $\mathrm{E} = 16{,}98 \cdot 10^{-8}$, $E/T = \mathrm{T/E} = 2{,}54.$
$T = 2\,320\,000$, $\mathrm{T} = 42{,}48 \cdot 10^{-8}$.
$a = 7\,400\,000$, $b = 2\,760\,000$, $a = 2{,}68 \cdot b$.

4. **Dichter Baryt** von Clausthal im Harz, hellröthlich; anscheinend ziemlich homogen und wenig gestört. Die Stäbchen haben gute Politur angenommen, nur einige Flecken sind matt geblieben; ihre Form ist nicht sehr regelmässig.

A I.	Biegung.	$L = 66{,}97$, $\eta = 190{,}4$,	$B = 6043$, $\eta' = 2{,}9$,	$D = 1589$,	$P = 110$, $E = 5\,970\,000.$
	Drillung.	$L = 56{,}24$, $\sigma = 66{,}33$,	$B = 6050$,	$D = 1588$,	$P = 50$, $T = 2\,320\,000.$ $E/T = 2{,}58.$
A II.	Biegung.	$L = 14{,}07$, $\eta = 4{,}7$; $L = 66{,}97$, $\eta = 202{,}1$,	$B = 6044$, $\eta' = 2{,}9$,	$D = 1558$,	$P = 110$, $E = 5\,950\,000.$
	Drillung.	$L = 64{,}60$, $\sigma = 64{,}55$,	$B = 6051$,	$D = 1556$,	$P = 50$, $T = 2\,320\,000.$ $E/T = 2{,}56.$
B I.	Biegung.	$L = 66{,}97$, $\eta = 198{,}7$,	$B = 5813$, $\eta' = 2{,}6$,	$D = 1592$,	$P = 110$, $E = 5\,900\,000.$
	Drillung.	$L = 52{,}70$, $\sigma = 65{,}9$,	$B = 5821$,	$D = 1591$,	$P = 50$, $T = 2\,280\,000.$ $E/T = 2{,}59.$
B II.	Biegung.	$L = 14{,}07$, $\eta = 4{,}55$; $L = 66{,}97$, $\eta = 204{,}0$,	$B = 5834$, $\eta' = 2{,}6$,	$D = 1583$,	$P = 110$, $E = 5\,840\,000.$
	Drillung.	$L = 55{,}89$, $\sigma = 71{,}5$,	$B = 5841$,	$D = 1582$,	$P = 50$, $T = 2\,260\,000.$ $E/T = 2{,}59.$

Mittel $E = 5\,915\,000$, $\mathrm{E} = 16{,}90 \cdot 10^{-8}$,
$T = 2\,295\,000$, $\mathrm{T} = 43{,}57 \cdot 10^{-8}$, $E/T = \mathrm{T/E} = 2{,}58.$
$a = 7\,720\,000$, $b = 3\,130\,000$, $a = 2{,}46 \cdot b$.

5. **Feuerstein**, von der Insel Rügen, durch die Güte des Hrn. Prof. Cohen in Greifswald erhalten. Im ganzen Stücke dunkelgrau, zu Stäbchen geschnitten im durchgehenden Lichte hell gelbbraun. Die Herstellung der Stäbchen hat infolge der Zähigkeit des Materiales grosse Schwierigkeiten verursacht.

A I.	Biegung.	$L=14{,}07$, $\eta=5{,}0$, $L=70{,}07$, $\eta=353{,}4$,	$B=6312$, $\eta'=2{,}1$,	$D=1226{,}7$,	$P=110$, $\vartheta=14$, **$E = 7\,598\,000$.**
	Drillung.	$L=57{,}11$, $\sigma=87{,}8$,	$B=6318$,	$D=1227{,}3$,	$P=50$, $\vartheta=14{,}5$, **$T = 3\,510\,000$.** $E/T = 2{,}17$.
A II.	Biegung.	$L=66{,}07$, $\eta=298{,}7$,	$B=6338$, $\eta'=2{,}1$,	$D=1222{,}2$,	$P=110$, $\vartheta=15$, **$E = 7\,590\,000$.**
	Drillung.	$L=52{,}23$, $\sigma=80{,}5$,	$B=6337$,	$D=1223{,}4$,	$P=50$, $\vartheta=16$, **$T = 3\,522\,000$.** $E/T = 2{,}155$.
A III.	Biegung.	$L=66{,}07$, $\eta=367{,}4$,	$B=5740$, $\eta'=2{,}4$,	$D=1180{,}2$,	$P=110$, $\vartheta=14$, **$E = 7\,583\,000$.**
B I.	Biegung.	$L=14{,}07$, $\eta=5{,}0$; $L=64{,}07$, $\eta=273{,}2$,	$B=6432$, $\eta'=2{,}1$,	$D=1215{,}6$,	$P=110$, $\vartheta=14{,}5$, **$E = 7\,589\,000$.**
	Drillung.	$L=56{,}84$, $\sigma=87{,}3$,	$B=6438$,	$D=1217{,}1$,	$P=50$, $\vartheta=15$, **$T = 3\,522\,000$.** $E/T = 2{,}155$.
B II.	Biegung.	$L=64{,}07$, $\eta=265{,}8$,	$B=6436$, $\eta'=2{,}1$,	$D=1224{,}0$,	$P=110$, $\vartheta=14{,}3$, **$E = 7\,640\,000$.**
	Drillung.	$L=55{,}08$, $\sigma=83{,}05$,	$B=6437$,	$D=1224{,}6$,	$P=50$, $\vartheta=14{,}5$, **$T = 3\,520\,000$.** $E/T = 2{,}165$.
B III.	Biegung.	$L=62{,}07$, $\eta=247{,}7$,	$B=6434$, $\eta'=2{,}1$,	$D=1218{,}1$,	$P=110$, $\vartheta=14$, **$E = 7\,568\,000$.**
	Drillung.	$L=48{,}00$, $\sigma=88{,}1$,	$B=6441$,	$D=1218{,}5$,	$P=50$, $\vartheta=13{,}2$, **$T = 3\,523\,000$.**

Mittel **$E = 7\,597\,000 \pm 7200$**, **$E = 13{,}16 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}012$**

$T = 3\,521\,000 \pm 1800$, **$T = 28{,}41 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}015$**, **$E/T = T/E = 2{,}158$.**

Hieraus **$a = 7\,700\,000$**, **$b = 523\,000$**, **$a = 14{,}71 \cdot b$.**

6. **Opal** aus Mexiko; von Hrn. Prof. Liebisch mir freundlichst überlassen.

Ein wasserhelles Stück ohne Farbenspiel, von einigen

Sprüngen durchsetzt, die sich beim Schneiden der Stäbchen noch ausbreiteten. Dieser Umstand gestattete nicht, die Stäbchen in zwei Orientirungen A und B, sondern nur in einer herzustellen. Eine strenge Prüfung der elastischen Isotropie war sonach nicht möglich, auch besitzen die erhaltenen Zahlen der Kürze der Stäbchen wegen nur geringe Genauigkeit.

I.	Biegung.	$L = 14{,}07$, $\eta = 49{,}5$; $L = 22{,}07$, $\eta = 181{,}1$,	$B = 6145$,	$\eta' = 3{,}7$,	$D = 603{,}4$,	$P = 105$, $\vartheta = 14$, $E = 3\,870\,000$.
	Drillung.	$L = 17{,}05$, $\sigma = 81{,}5$,	$B = 6146$,		$D = 602{,}8$,	$P = 10$, $\vartheta = 13{,}5$, $T = 1\,833\,000$.
II.	Biegung.	$L = 14{,}07$, $\eta = 48{,}5$,	$B = 6134$,	$\eta' = 3{,}7$,	$D = 607{,}5$,	$P = 105$, $\vartheta = 14$, $E = 3\,908\,000$.
III.	Biegung.	$L = 20{,}07$, $\eta = 139{,}3$,	$B = 6144$,	$\eta' = 3{,}7$,	$D = 600{,}4$,	$P = 105$, $\vartheta = 14$, $E = 3\,870\,000$.
	Drillung.	$L = 15{,}70$, $\sigma = 76{,}6$,	$B = 6144$,		$D = 599{,}6$,	$P = 10$, $\vartheta = 14{,}2$, $T = 1\,824\,000$.

Mittel $E = 3\,880\,000$, $\mathrm{E} = 25{,}8 \cdot 10^{-6}$,
$T = 1\,829\,000$, $\mathrm{T} = 54{,}7 \cdot 10^{-6}$, $E/T = \mathrm{T}/\mathrm{E} = 2{,}12$.
Hieraus $a = 3\,910\,000$, $b = 272\,000$, $a = 14{,}4 \cdot b$.

7. **Obsidian** von den Liparischen Inseln von Hrn. Dr. Sella in Biella mir freundlichst besorgt.

Farbe unregelmässig hell- und dunkelgrau gefleckt; die Stäbchen sind parallel der Dickenrichtung ziemlich durchsichtig. Die Färbung wird durch in der hellen Grundmasse suspendirte Flocken und Körnchen hervorgebracht. Das Mineral ist ein relativ grobes Gemisch und eine Bestimmung seiner Constanten mit der äussersten Genauigkeit hat keinen Zweck.

Die mir verfügbaren Stücken erlaubten die Herstellung von Stäben in einer Länge bis nahe 11 cm; da mein Torsionsapparat aber die Verwendung so langer Stäbe nicht gestattete und die an einigen kürzeren erhaltenen Werthe von T unter sich gut stimmten, so habe ich die längeren Stücke nicht um der Drillung wegen kürzen mögen.

A I.	Biegung.	$L = 85{,}07$, $\eta = 246{,}1$,	$B = 5944$,	$\eta' = 1{,}5$,	$D = 1462{,}7$,	$P = 60$, $\vartheta = 14$, $E = 6\,671\,000$.
	Drillung.	$L = 65{,}24$, $\sigma = 80{,}4$,	$B = 5932$,		$D = 1463{,}0$,	$P = 50$, $\vartheta = 13$, $T = 2\,859\,000$.

A II.	**Biegung.**	$L = 105{,}07$, $\eta = 470{,}6$,	$B = 5946$, $\eta' = 1{,}5$,	$D = 1458{,}1$,	$P = 60$, $\vartheta = 14$, $E = 6\,615\,000$.
A III.	**Biegung.**	$L = 14{,}07$, $\eta = 3{,}0$; $L = 105{,}7$, $\eta = 480{,}5$	$B = 5951$, $\eta' = 1{,}5$,	$D = 1442{,}4$,	$P = 60$, $\vartheta = 14$, $E = 6\,686\,000$.
B I.	**Biegung.**	$L = 14{,}07$, $\eta = 2{,}3$; $L = 85{,}07$, $\eta = 246{,}4$,	$B = 6006$, $\eta' = 1{,}5$,	$D = 1457{,}7$,	$P = 60$, $\vartheta = 14$, $E = 6\,659\,000$.
	Drillung.	$L = 64{,}78$, $\sigma = 79{,}95$,	$B = 6006$,	$D = 1457{,}2$,	$P = 50$, $\vartheta = 14{,}1$, $T = 2\,846\,000$.
B II.	**Biegung.**	$L = 93{,}07$, $\eta = 317{,}8$,	$B = 6009$, $\eta' = 1{,}5$,	$D = 1463{,}1$,	$P = 60$, $\vartheta = 14$, $E = 6\,675\,000$.
B III.	**Drillung.**	$L = 58{,}27$, $\sigma = 72{,}75$,	$B = 6010$,	$D = 1454{,}8$,	$P = 50$, $\vartheta = 13{,}2$, $T = 2\,819\,000$.

Mittel $E = 6\,651\,000 \pm 9000$, $E = 15{,}03 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}02$

$T = 2\,841\,000 \pm 8000$, $T = 35{,}20 \cdot 10^{-8} \pm 0{,}10$, $E/T = T/E = 2{,}34$.

Hieraus $a = 7\,153\,000$, $b = 1\,470\,000$, $a = 4{,}86 \cdot b$.

8. **Obsidian** von Arnarfells (Jökul auf Island) durch die Güte des Hrn. Prof. C. Klein in Berlin erhalten; von tiefschwarzer Farbe.

Ein Beobachtungsmaterial ersten Ranges von seltener Homogenität, wie dies das Aussehen des Minerales und die grosse Uebereinstimmung der im Folgenden mitgetheilten Zahlen erweist. Das schöne Stück gestattete die Herstellung von Stäben, deren Länge fast 13 cm erreichte; ihre Gestalt ist sehr regelmässig ausgefallen.

Für die Drillungsbeobachtungen wurde nur ein kürzerer Stab der Gattung B und ein in zwei Hälften zerlegter langer der Gattung A benutzt. Da die an ihnen erhaltenen Drillungswiderstände sehr gut übereinstimmten, habe ich, um das schöne Material für andere Bestimmungen aufzusparen, weitere Drillungsbeobachtungen unterlassen.

A I.	**Biegung.**	$L = 100{,}07$, $\eta = 355{,}7$,	$B = 6005$, $\eta' = 1{,}3$,	$D = 1468{,}1$,	$P = 60$, $\vartheta = 15{,}1$, $E = 7\,340\,000$.
A II.	**Biegung.**	$L = 14{,}07$, $\eta = 2{,}15$; $L = 100{,}07$, $\eta = 353{,}0$.	$B = 5999$, $\eta' = 1{,}3$,	$D = 1473{,}3$,	$D = 60$, $\vartheta = 15{,}1$, $E = 7\,323\,000$.

A III.	Drillung.	$L=43{,}99$, $\sigma=48{,}65$,	$B=6010$,	$D=1472{,}7$,	$P=50$, $\vartheta=14$, $T=3\,085\,000$.
A IV.	Drillung.	$L=46{,}62$, $\sigma=50{,}65$,	$B=6001$,	$D=1478{,}9$,	$P=50$, $\vartheta=13{,}5$, $T=3\,100\,000$.
B I.	Biegung.	$L=100{,}07$, $\eta=343{,}6$,	$B=6018$, $\eta'=1{,}3$,	$D=1483{,}3$,	$P=60$, $\vartheta=15{,}1$, $E=7\,345\,000$.
B II.	Biegung.	$L=14{,}07$, $\eta=2{,}5$; $L=100{,}07$, $\eta=344{,}3$,	$B=6018$, $\eta'=1{,}3$,	$D=1482{,}3$,	$P=60$, $\vartheta=15{,}1$, $E=7\,345\,000$.
B III.	Biegung.	$L=100{,}07$, $\eta=348{,}3$,	$B=6021$, $\eta'=1{,}3$,	$D=1476{,}9$,	$P=60$, $\vartheta=15{,}1$, $E=7\,330\,000$.
B IV.	Drillung.	$L=60{,}55$, $\sigma=65{,}65$,	$B=6019$,	$D=1479{,}7$,	$P=50$, $\vartheta=13{,}1$, $T=3\,096\,000$.

Mittel $E = 7\,337\,000 \pm 3000$, $E = 18{,}63 \pm 0{,}005 \,.\, 10^{10}$,
$T = 3\,094\,000 \pm 3000$, $T = 32{,}31 \pm 0{,}03 \,.\, 10^{10}$, $E/T = T/E = 2{,}37$.

Hieraus $a = 8\,017\,000$, $b = 1\,828\,000$, $a = 4{,}39\,.\,b$.

Den vorstehend mitgetheilten Constantenwerthen habe ich, nachdem die Hälfte von ihnen schon früher Verwendung gefunden hat, nur wenig hinzuzufügen.

Die für die beiden Obsidiane geltenden Zahlen liegen nicht allzuweit von denjenigen, die ich ehedem an zwei künstlichen Glassorten bestimmt habe[1]); das Verhältniss a/b ist bei ihnen gleichfalls erheblich grösser als 3 gefunden worden.

Ein besonderes Interesse besitzen die für Opal und Feuerstein erhaltenen Constantenwerthe, namentlich die letzteren, welche mit einem sehr geringen wahrscheinlichen Fehler behaftet, also sehr zuverlässig sind.

Aus ihnen folgt für Feuerstein das Constantenverhältniss

$$\frac{a}{b} = 14{,}7\,,$$

eine Grösse, welche weit abliegt von allen bisher gefundenen Werthen, wie auch von dem Poisson'schen $a/b = 3$.

Einerseits widerlegen sie endgültig die mitunter ausgesprochene Vermuthung, dass die bisher bei anderen Körpern gefundenen Abweichungen von der Poisson'schen Zahl eine Wirkung irgend welcher Störungen wäre, denn das Material,

1) W. Voigt, Wied. Ann. 15. p. 497. 1882.

auf welches sie sich beziehen, ist durch die Beobachtungen selbst als höchst vollkommen isotrop erwiesen.

Andererseits liefern sie eine eigenthümliche Bestätigung der oben erwähnten Theorie der Elasticität quasi-isotroper Körper.

Feuerstein besteht nach der wohl allgemein angenommenen Auffassung in der Hauptsache aus krystallisirter Kieselsäure mit einer mehr oder weniger grossen Beimengung von amorpher Kieselsäure; letztere wird mitunter als verschwindend klein betrachtet. Ob die krystallisirte Kieselsäure im Feuerstein in der Form des Quarzes oder des Chalcedones oder einer dritten Varietät vorkommt, ist, soviel ich weiss, noch nicht entschieden. Nun findet Folgendes statt.

Die Elasticitätsconstanten des regelmässig krystallisirten Quarzes habe ich früher bestimmt und mitgetheilt[1]), auch später aus ihnen die beiden Constanten des dichten, quasi-isotropen Quarzes berechnet. Diese Zahlen, welche aus sechs an sich nicht sehr sicheren Werthen durch eine umständliche Rechnung, also mit noch grösserer Unsicherheit bestimmt sind, geben, wie ich schon früher angeführt habe[2]), das von allen ähnlich berechneten weit abliegende Verhältniss:

$$\frac{a}{b} = 13{,}7\,.$$

Dieser Werth liegt in Anbetracht seiner geringen Genauigkeit dem oben für Feuerstein erhaltenen, gleichfalls ungewöhnlichen:

$$\frac{a}{b} = 14{,}7$$

so nahe, dass man diesen Umstand als eine Bestätigung der aufgestellten Theorie bezeichnen darf, wenngleich noch nicht entschieden ist, ob die krystallisirte Kieselsäure im Feuerstein überwiegend als Quarz enthalten ist.

Auch die für Opal gefundenen Zahlen stehen mit der angeregten Frage in einem gewissen Zusammenhange. Ist nämlich auch zwar der elastische Widerstand des Opals nur

1) W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 701. 1887.
2) W. Voigt, Wied. Ann. 38. p. 582. 1889.

etwa die Hälfte von dem des Feuerstein, so findet sich doch für seine beiden Constanten das Verhältniss:

$$\frac{a}{b} = 14{,}4\,,$$

welches mit dem bei Feuerstein geltenden fast völlig zusammenfällt.

Dies Resultat scheint mir zunächst zu verlangen, dass die amorphe Kieselsäure aus Fragmenten einer — wahrscheinlich von Quarz und Chalcedon abweichenden dritten — krystallinischen Varietät besteht. Denn, wie ich schon früher betont habe[1]), gilt für einen Körper, der in dem Sinne amorph und isotrop ist, dass seine, gleichviel welche polaren Kräfte ausübenden, Molecüle *in ihm alle möglichen gegenseitigen Lagen besitzen*, mit Nothwendigkeit die Beziehung:

$$\frac{a}{b} = 3\,.$$

Die Bestimmung der Elasticitätsconstanten einer Substanz bietet hiernach ein, vielleicht auch in anderen Fällen vortheilhaftes Mittel, um die kryptokrystallinische Natur derselben festzustellen.

Der für Opal gefundene Werth des Verhältnisses a/b scheint mir ferner auch die Beweiskraft der für Feuerstein gefundenen Zahl zu steigern. Denn einmal zeigt er, dass die Frage, in wie weit in Feuerstein amorphe Kieselsäure vorhanden ist, für unseren Zweck ganz irrelevant ist; denn ihre Beimischung würde das Constantenverhältniss nicht ändern. Und auch die Frage, ob die krystallisirte Kieselsäure in ihm just in der Form von Quarz vorhanden ist, verliert an Bedeutung; denn die an Opal beobachteten und die aus den am Quarz gefundenen Zahlen berechneten Constanten geben dasselbe Verhältniss von rund $a/b = 14$, sodass man dieses mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit als der Kieselsäure individuell betrachten möchte.

Göttingen, Januar 1891.

1) W. Voigt, Wied. Ann. 38. p. 574. 1889.

III. *Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen; von Walter König.*

II. Ueber die Kräfte zwischen zwei Kugeln in einer schwingenden Flüssigkeit und über die Entstehung der Kundt'schen Staubfiguren.

Wir gehen wieder von der Voraussetzung einer unbegrenzten Flüssigkeit aus, die in der Richtung der Z-Axe geradlinig hin- und herströme. Statt einer sollen sich zwei starre Kugeln in der Flüssigkeit befinden; ihre Massen seien gegen die der von ihnen verdrängten Flüssigkeit gross genug, um ihre Mitbewegung mit der Schwingung der Flüssigkeit vernachlässigen, d. h. die Kugeln als in der Flüssigkeit ruhend betrachten zu können. In diesem Falle wird die Symmetrie der Flüssigkeitsbewegung und der Druckvertheilung, welche um eine einzelne Kugel herum statt hat, durch die Anwesenheit der zweiten Kugel gestört, und es ergeben sich für jede Kugel Resultanten der Flüssigkeitsdrucke, welche die Kugeln in bestimmten, von ihrer gegenseitigen Lage abhängigen Richtungen fortzubewegen suchen. Die Art dieser Kräfte, welche die beiden Kugeln scheinbar aufeinander ausüben, ist durch die theoretischen und experimentellen Arbeiten von Bjerknes[1]) klargelegt worden. Diese Arbeiten behandeln allerdings den umgekehrten Fall, dass nämlich die Flüssigkeit ruht und die Kugeln sich bewegen; aber man kann offenbar von der Lösung dieses Problems ganz unmittelbar zu der Lösung unseres Problems dadurch gelangen, dass man sich dem ganzen, aus Flüssigkeit und Kugeln bestehenden Systeme in jedem Augenblick die gleiche, aber gerade entgegengesetzte Geschwindigkeit ertheilt denkt, wie sie Bjerknes bei seinen Kugel voraussetzt. Dann werden in Wahrheit die Kugeln ruhen und die Flüssigkeit wird sich

1) Bjerknes, Rep. der reinen und angewandten Mathematik. 1. p. 264. 1876. — Schiötz, Gött. Nachr. 1877. p. 291.

bewegen; jene scheinbaren Kräfte zwischen den Kugeln aber werden durch diese Gesammtbewegung des Systems nicht geändert werden.

Bjerknes gibt das Potential der scheinbaren Kraft, die zwischen zwei in einer Flüssigkeit bewegten Kugeln von unveränderlichem Volumen besteht, in zwei verschiedenen Formen.[1]) Die eine Form gibt mit ihren Ableitungen den Werth der Kraftcomponenten in einem einzelnen Augenblicke, die andere gestattet den Mittelwerth der Kraft zu berechnen für den Fall, dass beide Kugeln gleichzeitig periodische Schwingungen ausführen. Es ist bekannt, dass diese Kräfte in Grösse und Richtung den fortbewegenden Kräften entsprechen, welche zwei magnetische Molecüle am Ort der Kugelmittelpunkte auf einander ausüben. Aber zwischen den beiden genannten Fällen besteht nach Bjerknes folgender Unterschied. Die Kraft, welche die erste Kugel auf die zweite in jedem Augenblicke ihrer Bewegung ausübt, ist so beschaffen, als ob in jedem Kugelcentrum ein Magnet läge, dessen Axe der Bewegungsrichtung der ersten Kugel parallel orientirt ist; umgekehrt entspricht die Kraft, welche die zweite Kugel auf die erste ausübt, der Wirkung zweier Magnete, deren Axen der Bewegungsrichtung der zweiten Kugel parallel sind. Dagegen ist die mittlere Kraftwirkung zweier schwingenden Kugeln aufeinander gleich der Wirkung zweier Magnete, deren jeder der Bewegungsrichtung der Kugel, an deren Stelle er tritt, parallel orientirt ist. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Richtung der fortschreitenden Bewegung immer als Richtung eines bestimmten Poles, etwa des Nordpoles, genommen wird, und es gilt ferner bei dieser Art der Festsetzung die Einschränkung, dass die hydrodynamischen Wirkungen den magnetischen zwar gleich, aber dem Vorzeichen nach gerade entgegengesetzt sind; d. h. für diese Analogien gilt der Satz: gleiche Pole ziehen sich an, ungleiche stossen sich ab.

Vergleicht man die beiden Formeln, welche Bjerknes für die eine und die andere Form der hydromagnetischen Wirkung aufgestellt hat, so sieht man, dass sie identisch werden,

1) Bjerknes, l. c. p. 270 u. 271.

wenn die beiden Kugeln sich in parallelen Richtungen und in jedem Augenblicke mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. In dem Fall also, dass die beiden Kugeln Oscillationen in parallelen Geraden mit gleichen Amplituden und in gleichen Phasen ausführen, ist die mittlere Kraft, mit der sie aufeinander wirken, direct gleich dem mittleren Werthe der Kraft, welche in jedem einzelnen Augenblicke zwischen ihnen besteht. Dieses ist aber gerade derjenige Fall, von dem wir bei der Behandlung unseres Problems ausgehen müssen.

Um die besonderen, für unseren Fall geltenden Formeln aufzustellen, will ich an diejenige Darstellung anknüpfen, welche Kirchhoff in der 18. und 19. Vorlesung seiner Mechanik von diesem Gegenstande gegeben hat. R und R' seien die Radien der beiden Kugeln, $u\ v\ w$, $u'\ v'\ w'$ die Componenten ihrer Geschwindigkeiten, a, b, c, $a'\ b'\ c'$ die Coordinaten ihrer Mittelpunkte, r_0 der Abstand der Mittelpunkte der Kugeln und r und r' die Abstände eines beliebigen Punktes $x\ y\ z$ von dem einen und dem anderen Mittelpnnkte. Bewegen sich die beiden Kugeln in parallelen Geraden mit in jedem Augenblicke gleichen Geschwindigkeiten, und setzen wir die Z-Axe ihrer Bewegungsrichtung parallel, so sind die Geschwindigkeitscomponenten $u = v = u' = v' = 0$ und $w = w'$. Das Geschwindigkeitspotential ist durch eine unendliche Reihe darstellbar, deren erste Glieder sich nach diesen Festsetzungen auf die folgenden Werthe reduciren[1]):

$$\varphi = -w\left\{\frac{R^3}{2}\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial c} + \frac{R'^3}{2}\frac{\partial\frac{1}{r'}}{\partial c'} - \frac{R^3R'^3}{4}\left[\frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial a\,\partial c}\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial a} + \frac{\partial\frac{1}{r'}}{\partial a'}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial b\,\partial c}\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial b} + \frac{\partial\frac{1}{r'}}{\partial b'}\right) + \frac{\partial^2\frac{1}{r_0}}{\partial c^2}\left(\frac{\partial\frac{1}{r}}{\partial c} + \frac{\partial\frac{1}{r'}}{\partial c'}\right)\right]\right\}.$$

Endlich sind die Kräfte, welche die beiden Kugeln scheinbar aufeinander ausüben, für den Fall, dass ihre Bewegung eine gleichförmige, also w eine Constante ist, die nach $a\,b\,c$, bez. $a'\,b'\,c'$ genommenen partiellen Differentialquotienten des Ausdruckes[2]):

1) Kirchhoff, Mechanik. p. 230. 1877.
2) Kirchhoff, Mechanik. p. 251. 1877.

$$\Omega = -\pi\mu R^3 R'^3 w^2 \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial c^2}.$$

Denkt man sich zu dieser Bewegung eine Gesammtbewegung des ganzen aus der Flüssigkeit und den beiden Kugeln bestehenden Systems von gleicher, aber der Bewegung der Kugeln entgegengerichteter Geschwindigkeit hinzugefügt, so sind in Wahrheit die Kugeln in Ruhe und die Flüssigkeit strömt in der Unendlichkeit mit der Geschwindigkeit w in der Richtung der $-Z$-Axe. Bezogen auf ein ruhendes Coordinatensystem hat das Geschwindigkeitspotential dann die Form:

$$\varphi = w\left\{-z + \frac{R^3}{2}\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} + \frac{R'^3}{2}\frac{\partial \frac{1}{r'}}{\partial z} - \frac{R^3 R'^3}{4}\left[\frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial a\,\partial c}\frac{\partial\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)}{\partial x} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial b\,\partial c}\frac{\partial\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)}{\partial y} + \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial c^2}\frac{\partial\left(\frac{1}{r}+\frac{1}{r'}\right)}{\partial z}\right]\right\}.$$

Die zwischen den beiden Kugeln bestehenden, scheinbaren Kräfte werden durch diese gleichförmige Gesammtbewegung des Systems nicht geändert werden.

Ist die Bewegung der Flüssigkeit bei ruhenden Kugeln keine gleichförmige, sondern eine periodische, so sind gleichwohl gemäss der oben aus der Arbeit von Bjerknes gezogenen Folgerung die genannten Kräfte in jedem Augenblick durch den obigen Werth von Ω bestimmt und dieser Ausdruck gestattet uns, den Mittelwerth dieser Kräfte ohne weiteres zu berechnen. In der That braucht man in dem Ausdrucke für φ an Stelle der constanten Geschwindigkeit w nur einzuführen:

$$w = w_0 \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

um den für diesen Fall der Bewegung gültigen Werth des Geschwindigkeitspotentials zu erhalten, und dementsprechend braucht man auch in Ω nur diesen Werth von w einzusetzen und den mittleren Werth für die Dauer einer Schwingung zu berechnen, um den Mittelwerth der Kräftefunction für diesen Fall zu bekommen. Also ist dieser Mittelwerth:

$$\overline{\Omega} = -\frac{\pi\mu R^3 R'^3 w_0^2}{T} \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial c^2} \int_0^T \cos^2 2\pi \frac{t}{T}\, dt$$

$$= -\frac{\pi}{2} \mu R^3 R'^3 w_0^2 \frac{\partial^2 \frac{1}{r_0}}{\partial c^2}.$$

Ueber die Lage der X-Axe waren bisher keine Annahmen gemacht; sie werde so gelegt, dass die XZ-Ebene die Mittelpunkte der beiden Kugeln enthalte. Bezeichnen wir noch den Winkel, den die Verbindungslinie der beiden Kugeln r_0 mit der Z-Axe bildet, mit ϑ, so lassen sich die Componenten der Kraft, welche auf die erste Kugel scheinbar von der zweiten ausgeübt wird, in der Form schreiben:

$$X = \frac{\partial \Omega}{\partial a} = -\frac{3}{2}\pi \mu \frac{R^3 R'^3 w_0^2}{r_0^4} \sin\vartheta\,(1 - 5\cos^2\vartheta)$$

$$Y = \frac{\partial \Omega}{\partial b} = 0$$

$$Z = \frac{\partial \Omega}{\partial c} = -\frac{3}{2}\pi \mu \frac{R^3 R'^3 w_0^2}{r_0^4} \cos\vartheta\,(3 - 5\cos^2\vartheta).$$

Die Kraft liegt also in der durch die Bewegungsrichtung der Flüssigkeit und die Verbindungslinie der Kugelcentren gelegten Ebene und bildet mit der $+Z$-Axe einen Winkel φ, der bestimmt ist durch:

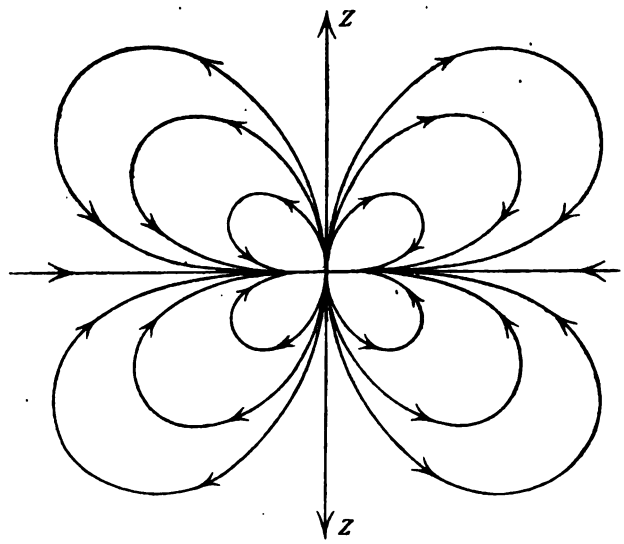
$$\operatorname{tg}\varphi = \operatorname{tg}\vartheta \frac{1 - 5\cos^2\vartheta}{3 - 5\cos^2\vartheta}.$$

Die Kraft fällt also mit der Richtung der Verbindungslinie der beiden Kugeln nur zusammen, wenn ϑ ein Vielfaches von $\pi/2$ ist, und zwar ist in diesen Fällen die Kraft eine abstossende vom Betrage $3\pi\mu R^3 R'^3 w_0^2/r_0^4$, wenn $\vartheta = 0$ oder π ist, d. h. die beiden Kugeln in Richtung der Bewegung hintereinander liegen, dagegen eine anziehende vom Betrage $\frac{3}{2}\pi\mu R^3 R'^3 w_0^2/r_0^4$, wenn $\vartheta = \pi/2$ oder $3\pi/2$ ist. d. h. die Verbindungslinie der Kugelcentren senkrecht zur Schwingungsrichtung der Flüssigkeit gelegen ist. Nimmt man die Richtung der Kraft in jedem Punkte als Tangente einer Curve, so stellen diese Curven die scheinbaren Kraftlinien dar, die von der zweiten Kugel ausgehen, und auf denen sich die erste Kugel bewegen würde, wenn die zweite

ruhte. Nimmt man den Mittelpunkt dieser zweiten Kugel als Anfangspunkt der Coordinaten, so lautet die Gleichung dieser Kraftlinien in Polarcoordinaten:

$$r = C \sin \vartheta \sqrt{\cos \vartheta},$$

unter C eine willkürliche Constante verstanden. Die Form dieser Curven und die Richtung der Kraft in ihnen wird durch die beifolgende Figur veranschaulicht, in der ZZ die Richtung der Flüssigkeitsströmung bedeutet.



Andererseits wirkt auf die zweite Kugel eine scheinbar von der ersten ausgehende Kraft, welche der an der ersten Kugel angreifenden gleich und parallel, aber entgegengesetzt gerichtet ist. Könnte man sich die beiden Kugeln starr mit einander verbunden denken ohne Aenderung der Flüssigkeitsbewegung, so würden sich die beiden an ihnen angreifenden Kräfte, da sie im Allgemeinen nicht in die Richtung der Verbindungslinie ihrer Angriffspunkte fallen, zu einem Kräftepaar zusammensetzen, welches das System der beiden Kugeln so zu drehen suchen würde, dass die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte senkrecht zur Schwingungsrichtung der Flüssigkeit zu liegen käme. Es ist das ein besonderer Fall des allgemeinen Satzes, dass jeder Rotationskörper in einer strömen-

den Flüssigkeit sich mit seiner Längsrichtung quer gegen die Strömung zu legen sucht.[1])

Wie oben bereits erwähnt, gelten die gleichen Formeln und die gleichen Bemerkungen, nur unter Umkehrung des Vorzeichens der Kraft für die Wirkung zwischen zwei Magneten, und zwar Magneten von den Momenten $R^3 w_0 \sqrt{\pi\mu/2}$ und $R^3 w^0 \sqrt{\pi\mu/2}$, wenn ihre Dimensionen klein gegen ihren Abstand sind, ebenso wie in dem hydrodynamischen Problem die Kugelradien als klein gegen den Abstand der Kugeln vorausgesetzt sind. Nur fallen natürlich bei den Kugeln in der reibungslosen Flüssigkeit die Drehungsmomente fort, welche die beiden Magnete noch ausser der fortbewegenden Kraft aufeinander ausüben. Daraus folgt dann der weitere Unterschied, dass bei starrer Verbindung zweier Magnete alle Drehungsmomente sich gegenseitig aufheben, bei starrer Verbindung der beiden Kugeln dagegen das aus den fortbewegenden Kräften entstehende Drehungsmoment in der besprochenen Weise in Wirksamkeit tritt.

Dass in einer schwingenden Flüssigkeit, z. B. im Schwingungsbauche einer tönenden Luftsäule Kräfte der beschriebenen Art bestehen, lässt sich mit Hülfe eines einfachen Versuches zeigen. In eine Kundt'sche Röhre von beträchtlichem Durchmesser führe man einen steifen Draht ein, von dem aus an möglichst biegsamen Coconfäden zwei Kork- oder Hollundermarkkügelchen bis in die Mitte der Röhre herabhängen. Man muss dafür Sorge tragen, dass die Kugeln möglichst nahe bei einander hängen, ohne sich jedoch zu berühren. Schiebt man den Draht so weit hinein, dass die Kugeln an einer Stelle sich befinden, an der beim Tönen ein Schwingungsbauch entsteht, so sieht man beim Erregen der Schwingung deutlich, dass sich die Kugeln abstossen, wenn die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte der Röhrenaxe parallel liegt, dass sie sich dagegen anziehen, wenn diese Linie senkrecht zur Röhrenaxe gerichtet ist.

Befinden sich statt zweier viele Kugeln in einer solchen schwingenden Flüssigkeit, so werden die auf sie wirkenden

---

1) Thomson u. Tait, Theoretische Physik, deutsch. Braunschweig 1871. 1. Theil. p. 303.

Kräfte in erster Annäherung als die Resultanten der Kräfte der besprochenen Art angesehen werden können, welche zwischen je zweien dieser Kugeln bestehen. Dabei ist der indirecte Einfluss vernachlässigt, den eine Kugel auf eine zweite dadurch ausüben wird, dass sie die Wirkung einer dritten Kugel auf die zweite verändert.[1]) Infolge dieser Kräfte werden sich die Kugeln in bestimmter Weise gruppiren, ähnlich wie man es bei den vielen kleinen Magneten wahrnimmt, die man erhält, wenn man Eisenfeilspähne in ein magnetisches Feld bringt. Aber wegen des entgegengesetzten Vorzeichens der Kraft in den beiden Fällen muss auch die Anordnung der Kugeln und der Magnete einen charakteristischen Gegensatz zeigen. Die magnetisch gewordenen Eisenstückchen ziehen sich in der Richtung der magnetisirenden Kraftlinien an und stossen sich in allen dazu senkrechten Richtungen ab. Sie reihen sich daher hintereinander zu Curven, welche den Kraftlinien folgen und sich senkrecht zu diesen wegen der Abstossung in dieser Richtung deutlich voneinander sondern und in gewissen Entfernungen halten. Besser als in der gewöhnlichen Art durch Bestreuen eines Papieres mit Eisenfeile nimmt man diese Erscheinungen wahr, wenn man Eisenfeile in einer zähen Flüssigkeit vertheilt und diese in das Magnetfeld bringt. Umgekehrt ziehen sich die Kugeln in der schwingenden Flüssigkeit in allen zur Strömungsrichtung senkrechten Richtungen an und stossen sich in der ihr parallelen Richtung ab. Sie müssen daher das Bestreben haben, sich in Flächen aneinander zu reihen, welche auf der Strömungsrichtung senkrecht stehen, und welche sich wegen der Abstossung in der Richtung ihrer Normalen deutlich voneinander absondern werden. Da die Kraft mit der vierten Potenz der Entfernung abnimmt, so wird die abstossende Wirkung beim Auseinanderrücken der Kugeln schnell an Intensität verlieren. Es verdient aber hervorgehoben zu werden, dass, wie aus den Ausdrücken für die Componenten X und Z hervorgeht, die Kraft, wenn die Kugeln oder die Magnete in der Richtung der Z-Axe hintereinander liegen, doppelt so gross ist, als wenn sie in der Richtung der X-Axe

1) Pearson. Quarterly Journal 20. p. 60. 1885.

nebeneinander liegen. Also ist unter sonst gleichen Umständen in dem hydrodynamischen Probleme die Abstossung in der Richtung der *Z*-Axe doppelt so gross wie in dem magnetischen Probleme die Abstossung senkrecht zur *Z*-Axe, und man wird daher erwarten können, dass bei den Kugeln in der Flüssigkeit die Sonderung der Flächen voneinander noch deutlicher hervortritt, als die Sonderung der Curven bei den Feilspähnen im Magnetfelde.

Eine Gruppirung der hier beschriebenen Art ist gerade dasjenige, was für die Kundt'schen Staubfiguren so besonders charakteristisch ist. Denn die bekannten und vielbesprochenen Rippen oder Querwände, die der Staub im Schwingungsbauche einer Kundt'schen Röhre bildet, sind nichts anderes als Anordnungen des Staubes in Flächen, die auf der Schwingungsrichtung senkrecht stehen. Die Uebereinstimmung dieser Erscheinung mit den aus unseren theoretischen Betrachtungen gezogenen Folgerungen ist eine so augenscheinliche, dass sich hierin die denkbar einfachste und natürlichste Erklärung für die bisher noch immer als etwas räthselhaft angesehene Rippenbildung darzubieten scheint. Auch die Thatsache, dass diese Rippen im Schwingungsbauche am stärksten ausgebildet sind und nach den Knoten zu schwächer werden und enger aneinander rücken, stimmt mit dieser Auffassung ihrer Ursache überein; denn die wirkenden Kräfte hängen von dem Quadrat der Geschwindigkeit der Luftbewegung ab, und diese ist im Bauch am grössten, im Knoten Null. Dabei mag es übrigens dahingestellt bleiben, ob der Abstand zweier Rippen als Maass der Entfernung angesehen werden muss, in welcher die Kräfte bereits zu schwach sind, um noch eine Weiterbewegung des Staubes zu veranlassen. Denn es wirken auf jede Querwand von beiden Seiten abstossende Kräfte, und für die stabile Lage einer solchen Wand wäre offenbar die Bedingung ausreichend, dass die Differenz beider Kräfte klein genug ist, um nicht mehr wirksam zu sein. Dass sich dabei die Rippen sehr gleichmässig und in regelmässigen Abständen ausbilden müssen, dürfte aus dieser Art der Zusammenwirkung der Kräfte ebenfalls ohne Schwierigkeit ersichtlich sein. Wenn man sie übrigens durch wiederholtes

leises Anstreichen des tonerzeugenden Stabes allmählich entstehen lässt, wobei sich zuerst kleinere Rippen bilden, die sich dann zu grösseren vereinigen, so bemerkt man auch in den zufälligen Unregelmässigkeiten, wie sie bei derartiger schwächerer Wirkung deutlicher hervortreten, eine so vollkommene Analogie mit der Art der allmählichen Ausbildung der magnetischen Curven bei leiser Erschütterung der das Eisenpulver tragenden Membran, dass die Vorstellung eines in beiden Fällen gleichartigen Spieles von Kräften sehr nahe gelegt wird.

Mit dieser Auffassung steht die Bedeutung, welche der Beschaffenheit des Pulvers für die Ausbildung der Figuren zukommt, durchaus im Einklang. Ist das Pulver so fein, dass es in der Flüssigkeit schwebt, wie Rauch oder Salmiaknebel, so erhält man keine rippen- oder wandförmigen Anordnungen der Theilchen, einerseits weil in diesem Falle die Theilchen nach den Ergebnissen des ersten Abschnittes die Bewegung der Flüssigkeit fast vollständig mitmachen werden und die beschriebenen hydrodynamischen Kräfte sich daher gar nicht entwickeln können, andererseits weil, selbst wenn diese Kräfte auch hier vorhanden wären, die Reibung ihrer Wirksamkeit ebenso hinderlich sein würde, wie der der Schwerkraft. Ausserdem schwächt eine derartige Vertheilung fester Körperchen in der Luft von vornherein die Intensität der Luftschwingungen ausserordentlich ab, wie Dvořák[1]) an mit Salmiaknebeln gefüllten Resonanzröhren beobachtet hat. Ist das Pulver gröber, aber specifisch schwer, so lagert es zu dicht und fest auf dem Boden, als dass die Luftschwingungen zwischen seinen Theilchen sich kräftig genug entwickeln könnten, oder ist überhaupt zu schwer, um von den immerhin schwachen hydrodynamischen Kräften bewegt zu werden. Daher müssen die Versuche mit einem nicht zu feinen, specifisch leichten, lockeren Pulver, wie Korkfeilicht oder Kieselsäure am besten gelingen. Doch wird auch hier eine zu grosse Menge des Pulvers die Luftbewegung erheblich schwächen und dadurch die Ausbildung der Figuren beeinträchtigen.

1) Dvořák, Pogg. Ann. 157. p. 60. 1876.

Es könnten aber vielleicht einige Einwände gegen diese Erklärungsweise der Rippenbildung erhoben werden, denen ich von vornherein begegnen möchte. Man könnte erstens bemerken, dass die entwickelten Formeln auf der Voraussetzung der Kleinheit der Radien im Verhältniss zu den Abständen der Kugeln beruhen, während sie angewandt werden auf Theilchen, die einander sehr nahe liegen und sich unter der Wirkung dieser Kräfte theilweise bis zur Berührung nähern. Hiergegen wäre auf die ganz directen, hydrodynamischen Versuche hinzuweisen, durch welche Bjerknes und Schiötz die Folgerungen der Theorie geprüft und qualitativ durchaus bestätigt gefunden haben, obwohl auch bei diesen Versuchen jene Bedingung der Theorie keineswegs erfüllt war. Daraus kann man wohl schliessen, dass der Charakter unserer Kräfte bei Nichterfüllung jener Bedingung zum mindesten nicht wesentlich geändert sein kann. Eine andere Schwierigkeit könnte darin erblickt werden, dass die innere Reibung der Flüssigkeit vernachlässigt worden ist. Ueber den Einfluss dieser auf die Luftbewegung in einer Kundt'schen Röhre hat Lord Rayleigh[1]) eine Berechnung angestellt und mit deren Hülfe die Entstehung der eigenthümlichen Strömungen erklärt, welche Hr. Dvořák[2]) in solchen Röhren beobachtet hatte. Diese Strömungen stellen einen Luftaustausch zwischen Bauch und Knoten dar in Form eines Wirbelringes; die Bewegung ist an der Wand vom Bauch zum Knoten gerichtet, entfernt sich im Knoten von der Wand nach dem Röhreninneren zu, kehrt im inneren Theile der Röhre nach dem Bauch zurück und ist im Bauch wieder von dem Inneren nach der Wand zu gerichtet. Hr. Rayleigh bemerkt in der Einleitung seines Aufsatzes, dass diese Luftströmungen als die „augenscheinliche Ursache der Bildung der Staubfiguren" anzusehen wären, beschreibt aber nicht näher, wie dieser Vorgang zu denken wäre. Ich muss gestehen, dass ich mir kein Bild von dem Zusammenhange machen kann, der zwischen dieser, der eigentlichen Schwingungsbewegung der Luft gegenüber verhältnissmässig schwachen Strömung und der Entstehung der hohen Querwände

1) Lord Rayleigh, Phil. Trans. 175. p. 1. 1884.
2) Dvořák, Pogg. Ann. 157. p. 61. 1876.

der Kundt'schen Staubfiguren bestehen könnte. Auch die anderen bisher aufgestellten Erklärungen der Rippenbildung, welche eine genauere Vorstellung von der Art ihres Entstehens zu geben versuchten, gehen in erster Linie auf die Wirkung der Reibung zurück, abgesehen von dem Erklärungsversuche Bourget's[1]), welcher Obertöne zu Hülfe nimmt. Denn sowohl Hr. Dvořák[2]) als auch Hr. Stefan[3]) und ebenso die Herren Schellbach und Böhm[4]) sehen als die eigentliche Ursache für die Bewegung des Staubes die directe fortführende Wirkung an, welche die Flüssigkeitsbewegung auf jedes einzelne Theilchen des Staubes ausübt; die leichteren Theile sollen mitgenommen werden und an den compacteren in Ruhe gebliebenen sich verfangen und hängen bleiben. Diese Auffassung überträgt auf die akustischen Staubfiguren das, was man an langsameren, gröberen Flüssigkeitsbewegungen beobachtet hat. Wenn Wasser über einer ebenen, mit Sand bestreuten oder aus Sand bestehenden Unterlage in eine oscillatorische Bewegung versetzt wird, so gruppirt sich auch der Sand in langgestreckten Linien oder häuft sich zu flachen wellenartigen Rippen an, die stets senkrecht zur Bewegungsrichtung des Wassers verlaufen, und die gleiche Oberflächengestaltung erzeugt der Wind über einer trockenen Sandfläche. Dem Geologen sind diese Gebilde als Wellenspuren oder Rippelmarken bekannt[5]), und die experimentelle Untersuchung über ihre Entstehung, die wir Hrn. G. H. Darwin[6]) verdanken, hat gezeigt, dass sie in erster Linie durch die mitführende Wirkung der Wasserbewegung hervorgebracht werden, dass aber ferner zugleich mit den Rippen auf und zwischen ihnen eigenthümliche Wirbelbewegungen der Flüssigkeit entstehen, welche die weitere Ausbildung und den Bestand der Rippen unterstützen. Ob man aber wegen dieser Analogie berechtigt ist, den gleichen

1) Vgl. Neesen, Wied. Ann. **30.** p. 432. 1887.

2) Dvořák, Pogg. Ann. **151.** p. 634. 1874.

3) Stefan, Wien. Ber. **65.** p. 424. 1872.

4) Schellbach u. Böhm, Wied. Ann. **7.** p. 1. 1879.

5) Vgl. Walther, Abhdlg. der math.-phys. Klasse der sächs. Ges. d. Wiss. **16.** p. 523. 1890.

6) G. H. Darwin, Proc. Roy. Soc. London. **36.** p. 18. 1884.

Vorgang der Entstehung auch bei den akustischen Staubfiguren anzunehmen, das erscheint mir mindestens sehr zweifelhaft. Denn gerade in den wichtigsten Punkten weichen die Verhältnisse bei den beiden Gruppen von Erscheinungen am meisten voneinander ab. Bei den Sandrippen ist der Unterschied der specifischen Gewichte der Flüssigkeit und des festen Körpers relativ gering, die Bewegungen der Flüssigkeit sind langsam und von grosser Periode. Bei den Kundt'schen Staubfiguren dagegen hat man eine grosse Verschiedenheit der specifischen Gewichte und sehr schnelle Schwingungen von erheblicher Intensität. Unter diesen Umständen muss nach den Ergebnissen des ersten Abschnittes unserer Betrachtungen die fortführende Wirkung der Flüssigkeitsbewegung im ersten Falle thatsächlich sehr gross, im zweiten dagegen ausserordentlich gering sein. In dem Maasse aber, als infolge der Abnahme der Schwingungsdauer die Reibungswirkungen mehr und mehr zurücktreten, werden die Wirkungen der rein hydrodynamischen Kräfte, welche von den Quadraten der Geschwindigkeit abhängen, mehr und mehr zur Geltung kommen müssen. Dass diese letzteren die Oberhand über die ersteren gewinnen, kann sogar bei fortschreitender, nicht periodischer Bewegung eintreten, wie ein interessantes Experiment beweist, welches Hr. v. Helmholtz beschrieben hat.[1]) Eine Kugel, welche in einem verticalen, mit Wasser gefüllten Rohre herabfällt, hat bei langsamem Sinken stets das Bestreben, sich nach der Mitte des Rohres zu begeben, während sie bei schnellem Fallen mehrmals gegen die Wand der Röhre anschlägt. Die erstere Erscheinung ist eine Wirkung der Reibung, die letztere eine Wirkung der oben besprochenen hydrodynamischen Kräfte; denn die Flüssigkeitsbewegung ist im zweiten Falle eine solche, dass die Kugel gewissermaassen von ihrem neben und mit ihr zugleich herabfallenden Spiegelbilde angezogen wird und infolgedessen sich der Wand bis zur Berührung nähert. So wie in diesem Beispiele die Reibung infolge der vermehrten Geschwindigkeit hinter dem Einflusse der hydrodynamischen Kräfte zurücktritt, so wird dasselbe bei den akustischen

1) H. v. Helmholtz, Wissenschaftl. Abhdlg. 1. p. 223.

Schwingungen gegenüber den gröberen Schwingungen einer ganzen Flüssigkeitsmasse wegen der Verkürzung der Periode eintreten, und gerade hierin scheint es mir begründet zu sein, warum gewisse hydrodynamische Wirkungen bei akustischen Schwingungen so besonders deutlich hervortreten. — Es sei endlich darauf hingewiesen, dass auch die Form der Kundt'schen Staubrippen mit jenen der erwähnten Sandrippen doch keine so unbedingte Aehnlichkeit besitzt. Denn die Sandrippen sind flach ansteigende, schwach gewölbte Hügel, die Rippen der akustischen Staubfiguren dagegen steile, hohe, dünne Querwände. Auch hierin scheint sich mir der verschiedene Charakter der vorherrschenden Kräfte auszudrücken, und wenn mit diesen Ueberlegungen die Möglichkeit des Einflusses der Reibung auf die Entstehung dieser Figuren auch nicht vollkommen abgeleugnet werden soll, wenn auch zugegeben werden kann, dass vielleicht gerade für die anfängliche Lockerung und Aufwirbelung des Staubes die Reibungswirkungen in Betracht zu ziehen sind, so glaube ich doch die charakteristische Form der Kundt'schen Staubfiguren in erster Linie den hydrodynamischen Kräften der behandelten Art zuschreiben zu dürfen.

Es erübrigt schliesslich an einem numerischen Beispiel den Nachweis zu führen, dass diese Kräfte gross genug sein können, um die verlangten Bewegungen des Staubes zu bewirken. Nehmen wir, wie im ersten Abschnitt, Korkkugeln von 0,02 cm Radius an. Ihre Mittelpunkte sollen sich in 1 mm Abstand ($r_0 = 0{,}1$ cm) von einander befinden, und die Verbindungslinie dieser Centren soll senkrecht gegen die Schwingungsrichtung der Luft gelegen sein. Dann besteht zwischen den beiden Kugeln eine anziehende Kraft von der Grösse:

$$\tfrac{3}{2}\pi\mu \frac{R^3 R'^3 w_0^2}{r_0^4}.$$

Fragen wir, wie gross das Verhältniss dieser Wirkung F zur Wirkung G der Schwerkraft auf die Kugeln ist, wenn die Schwingungszahl des Tones 2000 beträgt und die Amplitude mit a bezeichnet wird. Zwischen dieser letzteren und der Maximalgeschwindigkeit besteht die Beziehung $w_0 = a 2\pi / T$. Die Wirkung der Schwerkraft ist:

$$\tfrac{4}{3}\pi R^3 (\mu' - \mu) g,$$

unter μ' die Dichte der Substanz der Kugeln (0,2) unter g die Beschleunigung durch die Schwere verstanden (981 cm/sec²).

Dann ist:

$$\frac{F}{G} = \frac{2}{3}\frac{\mu}{(\mu' - \mu)}\frac{\pi^2 R'^3}{T^2 r_0^4 g} \cdot a^2$$
$$= 44\, a^2, \text{ oder } = 0{,}44\, a^2,$$

wenn a in Millimetern ausgedrückt wird. Die hydrodynamische Wirkung in diesem Falle würde also derjenigen der Schwerkraft gleich sein für eine Amplitude von ungefähr 1,5 mm. Dieser Werth dürfte für die kurzen Wellen, die hier vorausgesetzt sind, zu gross sein; aber man kann die Amplitude erheblich kleiner annehmen, und man wird unter Berücksichtigung der starken Abhängigkeit der hydrodynamischen Kräfte an der Entfernung immer noch Wirkungen erhalten, die gross genug wären, um die beobachteten Bewegungen des Staubes hervorzubringen.

Phys. Inst. der Univ. Leipzig, Februar 1891.

IV. *Notiz über eine neue Form der Apparate zur Demonstration der lichtelectrischen Entladung durch Tageslicht;* *von J. Elster und H. Geitel.*

Unlängst haben wir in diesen Annalen[1]) Apparate beschrieben, welche die lichtelectrische Entladung in zerstreutem Tageslichte zeigen, auch wenn dies durch Glas hindurch gegangen ist, und zwar nicht nur bei Verwendung statischer Ladungen, sondern selbst wenn die lichtempfindliche Electrode dauernd mit dem negativen Pole einer trockenen Säule von grossem inneren Widerstande in leitender Verbindung steht. Die Art der Herstellung brachte es mit sich, dass sich an den von der Quecksilberluftpumpe abgeschmolzenen Recipienten Glasrohransätze von mehreren Centimetern Länge befanden, in welche, da der Apparat bis auf wenige Hundertel Millimeter Quecksilberdruck evacuirt ist, das Natriumamalgam leicht mit Heftigkeit unter Beschädigung der Abschmelzstellen hineinstürzt. Ihre Handhabung erforderte daher die grösste Vorsicht.

Wir haben uns deshalb bemüht, Recipienten herzustellen, welche von diesem Uebelstande frei sind.

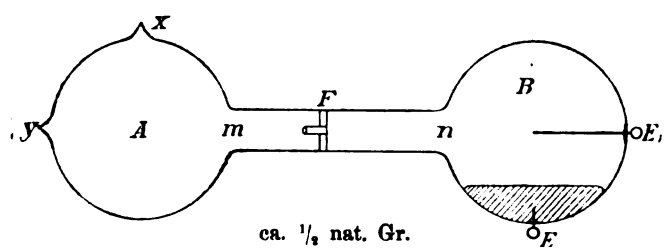


Fig. 1.

Fig. 1 stellt die neue Form dieser lichtelectrischen Recipienten dar. In der mit einem undurchsichtigen Lack über-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 161. 1890.

zogenen Kugel A befindet sich, wenn der Apparat nicht gebraucht wird, eine Quantität flüssigen Natriumamalgams, das durch Neigen, indem es die Filtrirvorrichtung F passirt, jederzeit leicht in die Kugel B hinübergeschafft werden kann. Das Zwischenstück MN ist mit Schellackfirniss überzogen, ebenso die unmittelbare Umgebung der eingeschmolzenen Platinelectroden E und E_1. Man kann so den Apparat gut isolirt aufstellen, indem man MN in einem Halter festklemmt. Etwaige Fehler in der Isolation sind durch oberflächliches Erwärmen des Schellacküberzuges leicht zu beseitigen.

Wie man aus der Figur ersieht, sind Ansätze irgend nennenswerther Grösse vermieden worden: Es ist x die Schmelzstelle, an welcher das Rohr sass, durch das der Recipient mit Natriumamalgam beschickt wurde, y die Stelle, an welcher der Apparat von der Quecksilberluftpumpe abgeschmolzen wurde.

Die electrische Ladung der lichtempfindlichen Amalgamfläche bewirken wir durch eine Zamboni'sche Säule folgender Construction.

Auf einen dünn mit Schellackfirniss überzogenen Ebonitstab AB (Fig. 2) von 23 cm Länge und 0,5 cm Dicke sind zwei Metallfassungen aufgekittet. Die untere trägt die vernickelte, mit ihr fest verbundene Platte P, während in die obere ein Gewinde G eingeschnitten ist. Die Platte P_1 ist mittelst der Hülse M auf G aufschraubbar und kann innerhalb gewisser Grenzen der Platte P genähert werden. Die aus unächtem Gold- und Silberpapier in bekannter Weise

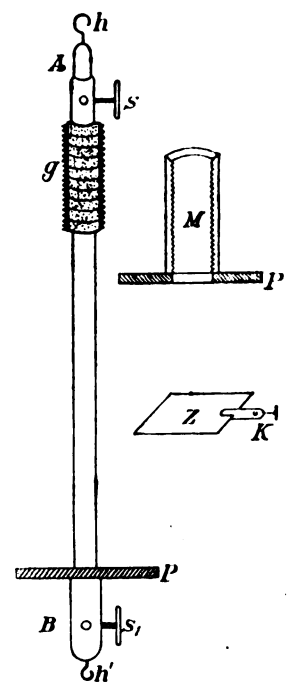


Fig. 2.

zusammengesetzten quadratischen Plattenpaare von je 16 qcm Oberfläche sind in der Mitte durchlocht und werden auf den Ebonitstab aufgereiht und durch Herabschrauben der Platte P_1 zusammengepresst. Die Schräubchen s und s_1 dienen zum Befestigen der Leitungsdrähte, die Häkchen h und h_1 zum Anhängen der Säule an ein passendes Stativ. Die nach diesem Princip construirte Säule von 1080 Plattenpaaren zeigt neu an den Polen eine Spannung von ca. 320 Volt.

Die Vortheile dieser Construction gegenüber der sonst üblichen bestehen einmal in dem Fehlen jeder Glasumhüllung; diese ist stets hygroskopisch und drückt so namentlich bei hohem Dampfgehalt der Luft die freie Spannung an den Polen der Säule erheblich herunter.

Sodann verfügt man über electrische Spannungen von Null bis zur Maximalspannung der Säule. Will man mit zwischenliegenden Spannungen arbeiten, so verbindet man den nicht abgeleiteten Poldraht mit dem direct zwischen die Plattenpaare einschiebbaren und mit Klemmschräubchen K versehenen Metallbleche z.

Für lichtelectrische Versuche ist es ferner von Vortheil, die Electricitätszufuhr von Seiten der Säule innerhalb gewisser Grenzen reguliren zu können. Manche Apparate, welche bei directer Verbindung der Amalgamfläche mit dem negativen Pol derselben im Tageslicht die fragliche Erscheinung nur unvollkommen erkennen lassen, erweisen sich sofort wirksam, sobald man in die Zuleitung einen Leiter von grossem Widerstande einschaltet. Man trenne deshalb bei Verwendung einer Lichtquelle geringer Intensität das oberste Plattenpaar von der Metallscheibe P_1 durch zwei oder drei mit passendem Ausschnitt versehene Pappscheiben von etwa 1 mm Dicke. Durch Anziehen der Schraube steigert, durch Lockerlassen verringert man alsdann die Electricitätszufuhr.

Als Electroskop ist jedes beliebige Goldblattelectroskop verwendbar; entschiedenen Vorzug verdient das von F. Exner construirte transportable Aluminiumblattelectroskop; und zwar eignet sich zu den Versuchen besonders ein nach dem gleichen Princip construirtes, in etwa den anderthalbfachen Di-

mensionen ausgeführtes Instrument. Mit diesen Apparaten[1]) lassen sich folgende Erscheinungen zeigen:

1) die l. c. beschriebene lichtelectrische Entladung durch Sonnen- und Tageslicht;

2) die Hemmung dieser Entladung im magnetischen Felde.[2])

Bei Anstellung des letzten Versuches orientirt man den Apparat zwischen den Schenkeln eines Electromagneten zweckmässig so, dass E_1, vgl. Fig. 1, senkrecht zur Verbindungslinie der Pole steht. Die Intensität des verwandten Lichtes ist so lange durch theilweises Schliessen der Fensterladen abzudämpfen, bis die Erscheinung deutlich hervortritt.

Wolfenbüttel, im Januar 1891.

---

1) Dieselben fertigte Louis Müller-Unkel, Glastechniker, Braunschweig.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 41. p. 166. 1890.

V. *Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf das Verhalten des Wismuths im Magnetfelde;* *von P. Drude und W. Nernst.*

(Aus den Gött. Nachr. Nr. 14 1890; mitgetheilt von den Herren Verf.)

In den letzten Jahren ist eine Anzahl eigenthümlicher Erscheinungen aufgefunden worden, welche in aus metallisch leitendem Materiale gefertigten Platten auftreten, wenn dieselben sich senkrecht zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes befinden und entweder von einem galvanischen oder von einem Wärmestrome durchflossen werden. Es sind dies die von Hall entdeckte Drehung der Aequipotentiallinien eines galvanischen Stromes, die von Righi zuerst beobachtete Widerstandszunahme (Hall'scher Longitudinaleffect); ferner die thermomagnetischen Transversal- und Longitudinaleffecte, welche in von einem Wärmestrome durchflossenen Platten auftreten (von Ettingshausen und Nernst), sowie die Umkehrungen derselben, nämlich der galvanomagnetische Transversaleffect (von Ettingshausen) und der galvanomagnetische Longitudinaleffect (Nernst), welche wiederum in von einem galvanischen Strome durchflossenen Platten beobachtet werden.

Das Interesse, welches den soeben aufgeführten Phänomenen an sich dargebracht werden muss, weil sie einer neuen Wechselwirkung zwischen den magnetischen und electrischen Kräften, sowie der strömenden Wärme ihre Entstehung verdanken, wird noch erhöht dadurch, dass sie allen Anzeichen nach einst eine gewisse Bedeutung erlangen werden, wenn es sich um die Lösung der Frage nach der Natur der galvanischen Stromleitung in den Metallen handelt. So haben wir es denn unternommen, zu dem experimentellen Studium dieser Phänomene einen Beitrag nach einer Seite hin zu bringen, welche bisher nur ganz vereinzelt gestreift wurde, nämlich zu der Frage, wie dieselben, speciell beim

Wismuth, von der Temperatur und dem Aggregatzustande beeinflusst werden, und zwar wählten wir unter ihnen die beiden zuerst aufgezählten, weil der Untersuchung der übrigen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur nicht unbedeutende Schwierigkeiten im Wege stehen.

Der Electromagnet, dessen wir uns bei unseren Versuchen bedienten, besitzt aufrechtstehende Schenkel, auf denen zwei Polschuhe horizontal verschoben werden können; derselbe ist nach den Angaben von Hrn. Prof. Riecke gebaut und hat einige Aehnlichkeit mit dem grossen Electromagnet der Berliner Academie.[1]) Der magnetisirende Strom wurde von einer Dynamomaschine geliefert und schwankte bei unseren sämmtlichen Versuchen nur wenig um den Mittelwerth 10 Ampère; die Intensität des magnetischen Feldes, welche dieser Stromstärke und dem bei unseren Versuchen ebenfalls constant erhaltenen Abstande der beiden Polschuhe (Länge 20 cm, Breite und Dicke 4 cm) entsprach, betrug etwa 7000 cgs, wie wir aus der Grösse des Halleffectes und der Widerstandszunahme des Wismuths schätzten.

Das Galvanometer, an dem der Halleffect und die Widerstandszunahme gemessen wurde, war eines der bekannten Wiedemann'schen Form; es besitzt zwei dickdrähtige Rollen von zusammen etwa 2 S.-E. Widerstand und war durch Astasirung auf genügende Empfindlichkeit gebracht. Es befand sich ausserdem in hinreichendem Abstande vom Electromagnet, um nicht von der directen Fernewirkung desselben in störender Weise beeinflusst zu werden.

Bei messenden Versuchen ist es natürlich unbedingt erforderlich, die zu untersuchenden Platten auf constanter Temperatur zu erhalten, damit nicht durch Thermoströme und durch die Beeinflussung, welche diese und die in der Platte verlaufenden Wärmeströmungen durch den Magnetismus erfahren, die Beobachtung der betreffenden Wirkungen unmöglich gemacht oder wenigstens sehr gestört würde. Wir erzielten die gewünschten hohen Temperaturen durch Dampfbäder, in welche die Platten direct eintauchten; als Heiz-

1) Man sehe die Zeichnung bei Quincke, Wied. Ann. 24. p. 359. 1885.

flüssigkeiten verwendeten wir Wasser (Siedepunkt 100°) Benzoesäureamylester (254°) und Diphenylamin (310°).

Der Erhitzungsapparat musste in Hinblick darauf construirt werden, dass der zur Verfügung stehende Raum bei der geringen Ausdehnung, welche man einem magnetischen Felde geben darf, wenn man nicht auf Homogenität und Stärke verzichten will, ein sehr beschränkter ist. Wir haben schliesslich den beistehend (Fig. 1) abgebildeten Apparat als in jeder Hinsicht zweckmässig gefunden; derselbe besteht aus einem 7 cm breiten, 23 cm hohen und 1 cm dicken Kasten, welcher aus 0,8 mm dickem Messingblech gefertigt und in allen seinen Theilen hart gelöthet war. Der Kasten wurde zwischen die Polschuhe *PP* des Electromagnets fest eingeklemmt (cf, Fig. 1), an der directen Berührung jedoch durch Asbestpappe gehindert. Um ein Entweichen der siedenden Dämpfe zu verhüten, waren an sein oberes Ende zwei Messingkästen angelöthet, welche mit Wasser gefüllt nach Art eines Rückflusskühlers in so vollständiger Weise wirkten, dass ein Verschluss des mittleren Kastens überflüssig war. ein Umstand, welcher der bequemen Einführung der zu untersuchenden Platten in hohem Grade förderlich war. In die unmittelbare Nähe der Platten wurde stets die Quecksilberkugel eines Thermometers gebracht. Um einerseits eine intensive Erwärmung des Kastens zu erzielen, andererseits aber die Rollen des Electromagnets, welche für die Anbringung der Heizflammen nur einen sehr beschränkten Raum übrig liessen, nicht der Gefahr des Verbrennens auszusetzen, construirten wir aus einem einseitig geschlossenen und seitwärts mit fünf Löchern versehenen Messingrohre einen Brenner, der mit einem Gemisch von Leuchtgas und

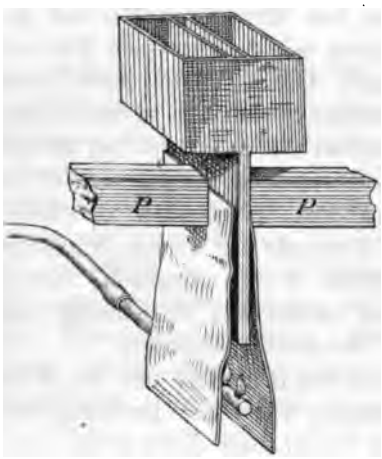


Fig. 1.

Luft gespeist wurde; letzteres wurde dadurch erzeugt, dass ein vor den Brenner geschaltetes T-Rohr mit der Gasleitung und mit einem Wassergebläse communicirte. Diese Vorrichtung gefährdete die Umspinnung der Rollen, welche durch Messingbleche vor directer Strahlung geschützt wurden, nicht im geringsten und lieferte zugleich Wärme genug, um auch die hochsiedenden Flüssigkeiten nach wenigen Minuten in heftiges Kochen zu bringen.

Das bei den nachstehend beschriebenen Versuchen benutzte Wismuth schmolz bei 267° und war jedenfalls sehr rein; es ist gleicher Herkunft wie dasjenige, welches das Material zu Platte Nr. II lieferte, die früher [1]) bezüglich der Hall'schen Wirkung eingehend untersucht worden ist, und hat auch sonst mehrfach zu ähnlichen Versuchen gedient.

Hallphänomen im Wismuth. Eine quadratförmige, 0,5 cm dicke Wismuthplatte war mit vier an den Mitten ihrer Seiten eingeschmolzenen Kupferdrähten versehen, von denen alternirend zwei zu einem Bunsenelemente, welches den Primärstrom lieferte, und zwei zum Galvanometer führten, an dem der Transversaleffect beobachtet wurde. Indem so die Anwendung von Loth vermieden war, konnte die Platte bis auf dem Schmelzpunkt nahe Temperaturen erhitzt werden, ohne dass die Zuleitungen, welche gleichzeitig der Platte als Träger dienten, sich lösten. Als die letztere in der unten stehenden Reihenfolge auf die Temperaturen t gebracht wurde, beobachteten wir folgende, auf gleichen Primärstrom bezogene electromotorische Kräfte e des Hall'schen Stromes, diejenige bei der Anfangstemperatur gleich eins gesetzt.

t	20°	254°	23°
e	1,000	0,418	1,005.

Da nach obigen Zahlen der Halleffect kurz vor dem Schmelzpunkte, wenn auch erheblich schwächer wie bei gewöhnlicher Temperatur, doch immerhin in mit anderen Metallen verglichen von grosser Stärke zu constatiren war, so erschien der Versuch, denselben auch in flüssigem Wismuth zu unter-

1) von Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. 94. p. 592. 1886. Vgl. auch Nernst, Wied. Ann. 31. p. 772. 1887.

suchen, besonders verlockend, weil man aus dessen Verhalten am ehesten zu schliessen geneigt sein wird, ob das Hall'sche Phänomen vorwiegend an den krystallinischen Zustand gebunden ist oder nicht. Der diesbezügliche Versuch ergab, dass bei der zur Verwendung gelangten Probe von geschmolzenem Wismuth das Hall'sche Drehungsvermögen, wenn überhaupt messbar, so doch sicherlich weniger wie $^1/_{60}$, wahrscheinlich weniger wie $^1/_{100}$ von dem bei Zimmertemperatur beobachteten Werthe beträgt.

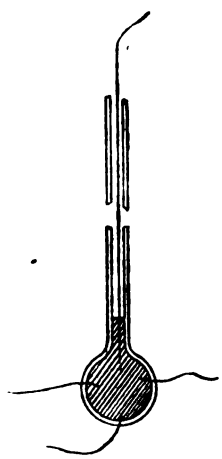


Fig. 2.

Die Untersuchung des geschmolzenen Wismuths gelang in einer unten zugeschmolzenen, aufgeblasenen und hierauf platt gedrückten Glasröhre, welche mit drei eingeschmolzenen Platindrähten versehen war (cf. Fig. 2). Die vierte Zuleitung geschah mittelst eines von oben eingeführten Platindrahtes. Das Rohr wurde leer in den Dampf des siedenden Diphenylamins gebracht, hierauf mit Wismuth beschickt, indem dieses in kleinen Stückchen durch das 0,5 cm weite Glasrohr hineingeworfen wurde, und sodann unter den gleichen Bedingungen wie die erste Platte untersucht. Mit Commutiren des magnetisirenden Stromes trat allerdings eine deutliche Ablenkung auf, die jedoch mit der Richtung des Primärstromes nicht die eigene wechselte, also keinesfalls von einer Hall'schen Wirkung herrührte. Worauf dieselbe beruht, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen; sie verschwand, als man den Primärstrom öffnete, schien jedoch im übrigen mehr secundären Ursprungs zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie an den flüssigen Zustand gebunden, wie daraus geschlossen werden kann, dass eine ähnliche Wirkung und zwar etwa gleich stark auch dann auftrat, als der Apparat mit Quecksilber anstatt mit flüssigem Wismuth beschickt war (s. unten), und dass sie verschwand, sowie das Wismuth erstarrte.

Unmittelbar nachdem das Wismuth fest geworden und

bis auf 50° abgekühlt war, wobei wider Erwarten das Glasgefäss von dem beim Erstarren sich ausdehnenden Wismuth nicht gesprengt wurde, konnten wir den Halleffect in einer der Dicke der Platte entsprechenden Grösse beobachten; bei weiterer Abkühlung bis auf 15° wurde er um etwa 2 Proc. kleiner.

Mit der unveränderten Platte stellten wir hierauf, um uns über die Abhängigkeit des Transversaleffectes von der Temperatur bis in die Nähe des Schmelzpunktes zu orientiren, folgende Messungen an:

t	14°	243°	100°	14°
e	1,00	0,23	1,23	1,16.

Das Wismuth kehrte beim Abkühlen somit nicht ganz in den früheren Zustand zurück, eine bei der vielfach beobachteten Abhängigkeit des Transversaleffectes von der Behandlung, welche man dem Metall hat angedeihen lassen, nicht unerwartete Erscheinung. Auch dieser Versuch zeigt, dass das Hall'sche Drehungsvermögen beim Abkühlen von 100 auf 14° abnimmt, was mit einer älteren Beobachtung in Uebereinstimmung sich befindet[1]); die Abnahme desselben bei höherer Temperatur ist hier nicht unerheblich grösser wie bei der ersten Platte. Jedenfalls ist aber die Abnahme in dem Intervall von 243 bis 310°, in welches die Verflüssigung des Wismuths fällt, eine ausserordentlich viel stärkere, wie in dem ganzen übrigen untersuchten.

Widerstandszunahme des Wismuths im Magnetfelde. Wie bekannt[2]) übt der Magnetismus ausser dem Halleffect noch eine zweite Wirkung auf ein von einem galvanischen Strome senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes durchflossene Wismuthplatte aus, welche gewöhnlich als Widerstandsänderung gedeutet wird, aber natürlich mit gleichem Rechte als eine durch den Magnetismus erzeugte electromo-

1) von Ettingshausen u. Nernst, Wien. Ber. **94.** p. 593. 1886. Eine zweite, aus Wismuth anderer Herkunft gefertigte Platte hingegen lieferte bei den Temperaturen 0, 21, 99° für das Drehungsvermögen die Werthe 8,1, 7,3, 4,1, zeigte also eine starke Abnahme schon bei gewöhnlicher Temperatur. Vgl. auch Leduc, Compt. rend. **102.** p. 358. 1886.

2) Righi, Journ. de Phys. (2) **3.** p. 355. 1884.

torische Gegenkraft, d. h. als longitudinaler Halleffect aufgefasst werden kann.[1])

Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Grösse dieses Effectes liegen bis jetzt nur einige vereinzelte Angaben vor, welche sich auf ein beschränktes Intervall erstrecken. So constatirte bereits Righi (l. c.), dass bis 100° die Widerstandsvermehrung infolge von Erregung des Magnetfeldes kleiner wird. E. von Aubel[2]) theilte kürzlich einen Versuch mit, wonach dieselbe bei 99,7° nur 0,415 Proc. betrug, während sie unter sonst gleichen Umständen bei 0° 2,9 Proc. war, constatirte also eine sehr bedeutende Veränderlichkeit mit der Temperatur, was die mitzutheilenden eigenen Versuche durchaus bestätigen.

Bei unseren Messungen, welche sich wiederum bis über den Schmelzpunkt hinaus erstrecken, befand sich das Wismuth im Inneren einer dünnwandigen Glascapillare, welche senkrecht zu den Kraftlinien des Feldes in den Erhitzungsapparat eingeführt wurde (cf. Fig. 3). Die Zuleitungen des Primärstroms und die Ableitungen zum Galvanometer wurden durch je zwei, zur gegenseitigen Isolation mit Glascapillaren überzogene Platindrähte vermittelt. Der Ausschlag, welchen das Galvanometer bei geschlossenem Primärstrome anzeigt, ist dem Widerstande des Wismuthstäbchen proportional und kann durch ihn die Zunahme dieses bequem gemessen werden. Zur besseren Ausnutzung der Scala des Galvanometers wurde gewöhnlich mittelst einer durch Abzweigung von einem Hülfselemente erzeugten electromotorischen Kraft der Ausschlag compensirt. Diese Methode hat den grossen Vortheil, unabhängig von etwaigen Uebergangswiderständen zu sein, welche an den Zuleitungen zum Wismuth ihren Sitz haben könnten. Auch die Glascapillaren sprangen nicht, wenn das Wismuth wieder festen Aggregatzustand annahm.

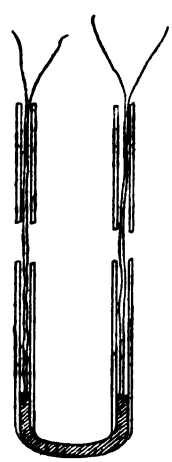


Fig. 3.

1) Nernst, Wied. Ann. 31. p. 783. 1887.

2) E. von Aubel, Phil. Mag. (5) 28. p. 342. 1889.

In der folgenden Tabelle sind die bei den daneben stehenden Temperaturen t beobachteten Werthe für die Widerstandszunahme infolge der Magnetisirung Δw in Proc. verzeichnet; in der dritten Columne befindet sich der Widerstand w des Wismuthstäbchens in S.-E.

t	Δw	w
16°	21,9 Proc.	0,250
100	8,0 „	0,227
223	0,96 „	0,250
290	0,41 „	0,117
35	15,1 „	0,207
18	18,6 „	0,208

Die Zahlen sind in der Reihenfolge mitgetheilt, in der wir sie erhielten; zwischen der vorletzten und letzten Messung lag ein Zeitraum von mehreren Stunden. Sowohl an der Widerstandszunahme, wie besonders an der absoluten Grösse des Widerstandes ist deutlich erkennbar, dass beim Abkühlen sich der frühere Zustand nicht genau wieder herstellte. Möglicherweise wirkte hier eine Auflösung des Platins der Zuleitungsdrähte im geschmolzenen Wismuth mit, welche bei der leichten Legirbarkeit dieser Metalle mindestens spurenweise erfolgen muss.

Bei 290° war das Wismuth geschmolzen; die Erscheinung, dass der specifische Widerstand dieses Metalles beim Schmelzpunkte plötzlich sehr viel kleiner wird, ist bereits wiederholt[1]) beobachtet worden und findet sich auch in den von uns für w gefundenen Werthen ganz auffallend wieder. Die Widerstandszunahme des flüssigen Wismuths infolge der Magnetisirung war unzweifelhaft vorhanden, wenn auch ausserordentlich viel kleiner, wie die des festen Metalls bei gewöhnlicher Temperatur. Ob dieselbe in beiden Fällen einer gleichen Wirkung entspringt, oder ob vielleicht Strömungen, welche infolge der vom Electromagnet auf den flüssigen Leiter ausgeübten ponderomotorischen Kraft entstehen können, eine secundäre Rolle spielen, muss vorläufig dahin-

1) Insbesondere sind unsere Resultate im Einklang mit den Beobachtungen von C. L. Weber (Wied. Ann. 27. p. 145. 1886), sowohl was die bedeutende Widerstandsabnahme beim Schmelzen, wie den Umstand anlangt, dass beim Abkühlen sich häufig der frühere Zustand nicht wieder herstellt.

gestellt werden. Doch sprechen die beim Quecksilber gemachten Beobachtungen (s. u. p. 578) mehr für die letztere Auffassung. Jedenfalls zeigen longitudinaler wie transversaler Halleffect beide die Erscheinung, dass sie bei hoher Temperatur an Intensität sehr stark abnehmen; aber der Grad der Abnahme geht keineswegs bei beiden parallel. Während die Wiederstandszunahme schon bei erheblich unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen einen sehr kleinen Betrag annimmt, liegt beim Halleffect das Gebiet der schnellen Abnahme entweder sehr nahe beim Schmelzpunkt oder aber er verschwindet plötzlich, wenn das Wismuth den flüssigen Aggregatzustand annimmt. Die Entscheidung zwischen letzteren beiden Möglichkeiten dürfte erhebliches Interesse bieten, war uns zu treffen bisher aber nicht möglich.

Bei einer zweiten mit Wismuth gleicher Herkunft beschickten Capillare fanden wir die Werthe:

t	29°	310°	254°	32°	100°	34°
Δw	16	0,1	1,2	20	9,1	22,0 Proc.

und mit einer dritten:

t	25°	310°
Δw	33,3	0,4 Proc.

Resultate, welche mit dem früheren Ergebniss in Uebereinstimmung sich befinden.

Aus den bisherigen Ergebnissen kann man wohl mit einiger Sicherheit den Schluss ziehen, dass auch die thermomagnetischen Phänomene bei hohen Temperaturen an Stärke bedeutend einbüssen werden; thatsächlich ist denn auch bereits früher von einem von uns eine Abnahme derselben mit zunehmender Temperatur mehrfach constatirt worden.[1]) Denn wenn auch eine zahlenmässige Beziehung zwischen den Intensitäten, mit welchen die verschiedenen magnetischen Effecte des Wismuths auftreten, bisher sich nicht hat auffinden lassen, so ist doch ein inniger Zusammenhang durch die Versuche an Wismuth-Zinnlegirungen[2]) wohl ausser Zweifel gestellt.

Es ist bemerkenswerth, dass auch andere physikalische

1) Nernst, l. c. p. 772 u. 781.

2) E. v. Ettingshausen u. Nernst, Wied. Ann. **33**. p. 790. 1888.

Eigenschaften des Wismuths eine ähnlich grosse Veränderlichkeit mit der Temperatur aufweisen; so wird nach Beobachtungen von Plücker und Matteucci[1]) der *Diamagnetismus* des Wismuths beim Schmelzpunkt ausserordentlich stark erniedrigt. Ferner verliert Wismuth bei höherer Temperatur die für dies Metall so charakteristische Sprödigkeit, indem es sich in Drahtform pressen[2]), ja sogar bei Temperaturen von 230 bis 260° mit Anwendung einiger Kraft kneten lässt.[3]) Für einen derartigen Parallelismus sprechen auch die an anderen Metallen gemachten Erfahrungen; denn es lässt sich im grossen und ganzen nicht verkennen, dass ausser Wismuth gerade die durch ihre Sprödigkeit ausgezeichneten, metallisch leitenden Stoffe, wie Kohle, Antimon und besonders Tellur, sich besonders activ erweisen.

Hallphänomen im Antimon. In der gleichen Weise, wie beim Wismuth, bestimmten wir auch beim Antimon den Einfluss der Temperatur, wobei wir uns einer viereckigen Platte, welche mit vier am Rande als Electroden mittelst einer Stichflamme eingeschmolzenen Platindrähten versehen war und eine Dicke von 0,201 cm besass, bedienten. Wir erhielten der Reihe nach folgende Werthe:

t	17°	210°	230°	30°	23°
e	1	0,78	0,72	0,76	0,91.

Es fällt bei diesen Zahlen auf, wie geringfügig der Einfluss der Temperatur beim Antimon verglichen mit Wismuth ist. Hiermit steht vielleicht wieder der Umstand in Zusammenhang, dass Antimon sich erst bei erheblich höheren Temperaturen als Wismuth und da nur mit Anwendung viel grösseren Druckes zu Draht pressen lässt.[4])

Hallphänomen mit Quecksilber. In dem gleichen Apparate, in welchem geschmolzenes Wismuth zur Untersuchung gelangt war (Fig. 2), wurde Quecksilber der Messung unterworfen. Wir beobachteten, wie schon erwähnt, einen deutlichen Ausschlag bei Commutiren des magnetisirenden Stromes, welcher jedoch mit der Richtung des das

1) G. Wiedemann, Galv. 2. p. 586.
2) Matthiessen, Pogg. Ann. 100. p. 177. 1857.
3) Ph. Lenard, Wied. Ann. 39. p. 641. 1890.
4) Lenard, l. c. p. 639.

Quecksilber durchfliessenden Stromes die eigene nicht wechselte und demgemäss nicht von einer Hall'schen Wirkung herrührte; und zwar betrugen die wegen der directen Fernwirkung des Electromagnets auf die Galvanometernadel corrigirten Nadelausweichungen bei beiden Richtungen des Primärstromes 49, bezw. 46 Scalentheile. Das Quecksilber hatte Zimmertemperatur. Als das Glasgefäss, in welchem sich jenes befand, zur Verminderung etwaiger durch Peltiereffecte oder Joule'sche Wärme erzeugter Temperaturverschiedenheiten in ein Gefäss mit Wasser gesetzt wurde, betrugen unter sonst gleichen Umständen die bei den Erregungen des Magnets auftretenden Ausschläge 53, bezw. 48 Scalentheile. Bei der Grösse der störenden Nebenwirkung wäre es gewagt, die halben Differenzen, welche in beiden Fällen mit gleichem Vorzeichen bei Umkehr des Primärstromes auftreten und 1,5 im ersten, 2,5 Scalentheile im zweiten Falle betragen, als Hall'sche Wirkung zu deuten; doch sei der Vollständigkeit halber angeführt, dass dieselben einer Hall'schen Wirkung entsprechen würden, welche in gleicher Richtung aber etwa 300mal schwächer aufträte, wie beim Wismuth unter sonst gleichen Bedingungen.[1])

Widerstandszunahme im Quecksilber. Das Metall wurde in dem gleichen Apparate, Fig. 3, wie das geschmolzene Wismuth bei Zimmertemperatur untersucht. Es ergab sich in der That eine kleine, aber unzweifelhafte Vergrösserung des Widerstandes der mit Quecksilber erfüllten Capillare infolge der Wirkung des Magnetismus, wie die nachfolgenden Zahlen beweisen.

Stromstärkee	Δw	
0,086 Ampère	0,271 Proc.	Magnetfeld ca. 8000.
0,318 „	0,159 „	

Die Widerstandszunahme ändert sich also merklich mit der Intensität des das Quecksilber durchfliessenden Stromes und wird so die Auffassung nahe gelegt, besonders bei Berücksichtigung der im vorstehenden Absatz mitgetheilten Resultate, dass obige Widerstandszunahme nicht mit der beim festen Wismuth beobachteten in Parallele zu stellen ist, sondern vielleicht einer directen electrodynamischen Wir-

1) Vgl. dazu Roiti, Journ. de Phys. (2) 2. p. 513. 1883.

kung des Magnetismus auf den flüssigen Leiter ihre Entstehung verdankt.

Anhang, die optischen Eigenschaften des Wismuths im Magnetfelde betreffend, von P. Drude.

Es wurde vor einiger Zeit das Wismuth auf eine eventuelle Aenderung seiner optischen Constanten im Magnetfelde durch Beobachtung von reflectirtem Lichte untersucht; das einfallende Licht war linear unter dem Azimuth 45° gegen die Einfallsebene polarisirt. Es wurde eine Wismuthsorte untersucht von grosser Reinheit, welche bei den oben angeführten Versuchen eine starke Widerstandsänderung im Magnetfelde zeigte und eine weniger reine Sorte, welche nicht hinsichtlich des letzteren Verhaltens geprüft ist.

Die beiden Pole des Electromagnets waren stets sehr genähert, zum Theil bis auf 3 mm. Wenn der Gang der Lichtstrahlen es gestattete, waren die Wismuthspiegel in der Mitte zwischen den Polen angebracht, sodass sie sich in sehr starkem magnetischen Felde befanden.

Es wurden die drei Fälle untersucht: 1) dass die Kraftlinien senkrecht zum Spiegel verliefen, oder 2) parallel dem Spiegel und in der Einfallsebene des Lichtes oder 3) parallel dem Spiegel und senkrecht zur Einfallsebene. In keinem Falle war eine Aenderung der optischen Constanten zu constatiren, weder eine solche, welche sich mit der Magnetisirungsrichtung umkehrte, noch eine solche, welche von der Richtung unabhängig und die eventuell nur an das Vorhandensein des magnetischen Feldes überhaupt geknüpft gewesen wäre. Dieser letztere Fall wäre denkbar gewesen, wenn die Aenderung der optischen Constanten des Wismuths ganz parallel verliefe mit der des electrischen Widerstandes. Dieser ist bekanntlich von der Magnetisirungsrichtung unabhängig, jedoch verschieden parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien. Im letzteren Falle müsste der Wismuthspiegel sich wie ein reflectirender absorbirender Krystall verhalten und diese Erscheinung müsste daran zu erkennen sein, dass die elliptische Polarisation des reflectirten Lichtes durch Erregung des Magnetfeldes geändert und dann von der Lage

der Einfallsebene abhängig würde. In keinem Falle war aber eine solche Modification deutlich zu bemerken, indem sowohl die relative Phasenverzögerung als auch das Amplitudenverhältniss des reflectirten Lichtes bei unerregtem magnetischen Felde dieselben waren, wie bei erregtem und zwar in allen oben angeführten drei Versuchsanordnungen.

Wenn eine Aenderung der Natur des reflectirten Lichtes eintreten sollte, welche sich mit der Magnetisirungsrichtung umkehrt, so würde dies ein dem von Kerr entdeckten Verhalten der magnetischen Metalle, Eisen, Nickel, Cobalt analoges Phänomen sein. Um eine solche eventuelle Aenderung noch besser entdecken zu können, wurde mit sehr intensivem weissen Lichte beobachtet, welches in oder senkrecht zur Einfallsebene polarisirt war. Eine Drehung der Polarisationsebene in dem Betrage von 1′ wäre noch zu constatiren gewesen. Es war aber eine solche nicht vorhanden. Bei einem Stahlspiegel war bei denselben Versuchsanordnungen das Kerr'sche Phänomen sehr deutlich zu beobachten, unter gewissen Bedingungen[1]) ergaben sich Drehungen der reflectirten Polarisationsebene bei commutirtem Magnetfeld bis zum Betrage von 32′.

Das sich aus meinen Beobachtungen ergebende negative Resultat am Wismuth befindet sich im Einklang mit Beobachtungen des Hrn. Righi[2]) und im Widerspruch mit Beobachtungen Hrn. Hurion's[3]), nach welchem am Wismuth das Kerr'sche Phänomen bei senkrechter Incidenz den Betrag von 18′ erreichen soll. Ich halte indess dieses Beobachtungsresultat nicht für sicher, da das Licht zweimal eine Glasplatte durchsetzte, welche der Polarisationsebene eine sehr starke electromagnetische Drehung ertheilte. Bei meiner Versuchsanordnung waren solche Glasplatten vermieden und das Resultat ist aus derselben also jedenfalls in directerer Weise abgeleitet, als bei Hrn. Hurion.

Göttingen, Phys. Inst., Oct. 1890.

1) Wenn nämlich die magnetische Axe senkrecht zum Spiegel stand, der Einfallswinkel 68° betrug und das einfallende Licht parallel zur Einfallsebene polarisirt war.

2) Righi, Ann. de chim. et de phys. (6) **4**. p. 443. 1885.

3) Hurion, Journ. de Phys. (2) **3**. p. 360. 1884.

VI. *Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in isolirenden Flüssigkeiten; von L. Arons und H. Rubens.*

Maxwell hat bekanntlich eine Theorie entwickelt, der zufolge zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in isolirenden Substanzen und der Dielectricitätsconstante derselben eine enge Beziehung besteht. Diese Beziehung findet ihren Ausdruck in der Formel $n^2 = \mu$, worin n das Verhältniss der Fortpflanzungsgesehwindigkeit der Welle im Vacuum (resp. in Luft) zu derjenigen in der fraglichen Substanz, μ die Dielectricitätsconstante der letzteren bedeutet.[1]) Bisher war es nur möglich, diese Beziehung experimentell zu prüfen unter der Annahme, dass die Lichtschwingungen electrische Schwingungen seien (electromagnetische Lichttheorie). Nun ist aber der optische Brechungsexponent n wesentlich abhängig von der Wellenlänge; man hat diese Schwierigkeit dadurch zu umgehen gesucht, dass man mit Hülfe der Dispersionsformeln (Cauchy) den Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen durch Extrapolation zu bestimmen versuchte. Selbstverständlich kann auf die so gefundenen Werthe von n_∞ kein grosses Gewicht gelegt werden. Nichtsdestoweniger zeigte sich bei einer Anzahl von festen Körpern und Flüssigkeiten die Maxwell'sche Beziehung erfüllt und dieser Umstand bildet eine der Stützen der electromagnetischen Lichttheorie. Eine wesentliche Ausnahme bildeten jedoch bisher eine Reihe pflanzlicher und thierischer Oele; so fand Hr. Hopkinson[2]):

1) Kirchhoff hat für den speciellen Fall eines Kabels den Satz abgeleitet, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in demselben der Wurzel aus der Dielectricitätsconstante der isolirenden Schicht umgekehrt proportional ist. Monatsber. d. Berl. Acad. 29. Oct. 1877. Gesammelte Abhandl. p. 182.

2) Hopkinson, Phil. Trans. 2. p. 355. 1881. Beibl. 6. p. 110. 1882.

	Dielectricitäts-const. μ	$\sqrt{\mu}$	n_∞
Ricinusöl . . .	4,78	2,18	1,4674
Olivenöl . . .	3,16	1,78	1,4598
Klauenöl . . .	3,07	1,75	1,4578
Spermacetiöl	3.02	1,74	1,4611

Die angeführten Oele sind sämmtlich gute Isolatoren. Nach einer Methode[1]), die das etwa vorhandene Leitungsvermögen und die Dielectricitätsconstante getrennt zu bestimmen gestattet, ergab sich beispielsweise für Ricinusöl $\mu = 4{,}82$, während das Leitungsvermögen zu $7{,}7 \cdot 10^{-17}$, bezogen auf Quecksilber gleich 1, gemessen wurde.

Hr. Hopkinson hat später die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Oele im ultrarothen Theile des Spectrums anomale Dispersion zeigen könnten. In diesem Fall kann der Brechungsexponent jede beliebige Grösse erreichen.

Durch die Untersuchungen von Hertz ist nunmehr die Möglichkeit gegeben, das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in Luft und anderen Isolatoren zu messen und so die von Maxwell entwickelte Theorie direct experimentell zu prüfen. Wir haben für eine Reihe von Flüssigkeiten das erwähnte Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bestimmt[2]) und werden im Folgenden diese Verhältnisszahl in Analogie mit der Ausdrucksweise der Optik, als Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeit bezeichnen.

Versuchsanordnung und Apparate.

Die Versuchsanordnung schliesst sich unmittelbar an einen der ersten Hertz'schen Versuche[3]) an. Hr. Hertz führte zu einem Drahtviereck von 125 cm Länge und 80 cm Breite, welches in der Mitte der einen Seite aufgeschnitten und mit einer kleinen Funkenstrecke versehen war, einen Draht. Dieser vermittelte die Verbindung des Vierecks mit der einen von zwei Electroden, zwischen welchen durch ein

1) E. Cohn u. L. Arons, Wied. Ann. 28. p. 454. 1886.

2) Die Versuche des Hrn. Waitz (Wied. Ann. 41. p. 435. 1890) über die Länge electrischer Wellen in isolirenden Flüssigkeiten haben bisher keine zuverlässigen Resultate ergeben.

3) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

Inductorium sehr schnelle electrische Schwingungen erregt wurden. In der Funkenstrecke des Drahtvierecks beobachtete Hr. Hertz kleine Fünkchen, welche nur dann ausblieben, wenn der Zuleitungsdraht von der primären Electrode das Drahtviereck im Mittelpunkte der der Funkenstrecke gegenüberliegenden Seite berührte. Hr. Hertz bezeichnet diesen Punkt als Indifferenzpunkt. Wurde eine zweite Seite des Drahtvierecks aufgeschnitten und zwischen die so entstehenden Endpunkte ein Draht von grösserer Länge eingeschaltet, so verschob sich der Indifferenzpunkt nach der verlängerten Seite hin; durch Einschalten der gleichen Drahtlänge auf der gegenüberliegenden Seite konnte er wieder in seine alte Lage zurückgebracht werden. Wurde der eingeschaltete Draht zu einer Spirale zusammen gerollt, so zeigte sich wiederum eine Verschiebung des Indifferenzpunktes, da die Fortpflanzungszeit eine Function der Selbstinduction und die Lage des Indifferenzpunktes dadurch bestimmt ist, dass der Weg von dieser Stelle aus nach der einen und der anderen Electrode der Funkenstrecke gleich ist.

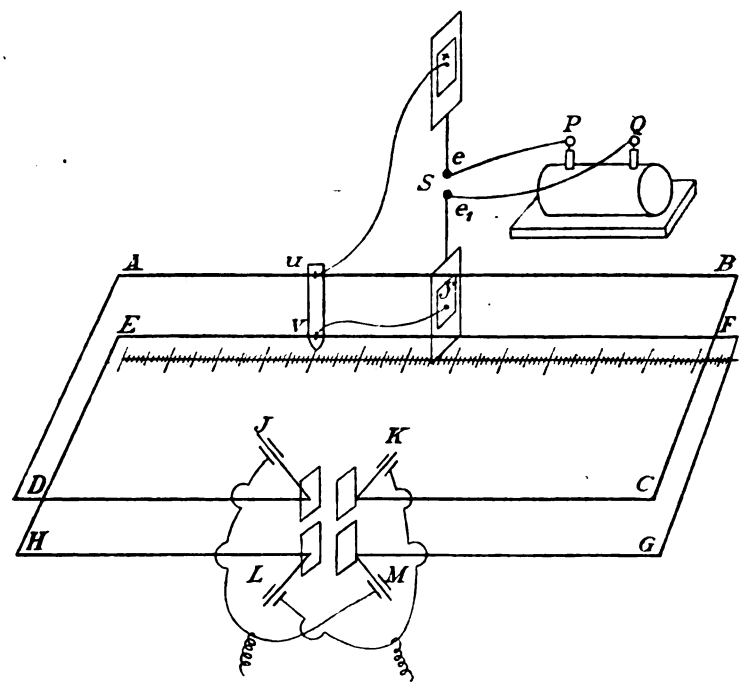
Das von uns benutzte Drahtviereck hatte eine Länge von 230 cm und eine Breite von 35 cm. Die Funkenstrecke war fortgelassen; statt derselben befanden sich an den Enden kleine quadratische Metallplatten von 5,5 cm Seite; dieselben standen sich in einem Abstande von 7 cm einander gegenüber. Die Beobachtung des Indifferenzpunktes geschah mittelst des von einem von uns [1]) zu ähnlichen Zwecken bereits benutzten Bolometers. Unmittelbar an den Endplatten waren an den Draht des Vierecks kurze Seitendrähte angelöthet; auf diese waren (wie in der soeben citirten Arbeit) mittelst Glasröhrchen kurze Stückchen Messingrohr isolirt aufgeschoben, welche als die äusseren Belegungen kleiner Leydener Flaschen betrachtet werden können, wenn die Drähte als innere Belegungen gelten. Befindet sich die Zuleitungsstelle im Indifferenzpunkt, so wird der Ausschlag des Galvanometers ein Minimum sein. Er müsste vollkommen verschwinden, wenn

1) H. Rubens, Wied. Ann. **41**. p. 154. 1890. Ueber das Bolometer siehe auch H. Rubens u. R. Ritter, Wied. Ann. **40**. p. 55. 1890 u. A. Paalzow u. H. Rubens, Wied. Ann. **37**. p. 769. 1889.

die Anordnung in jeder Beziehung zum Indifferenzpunkt symetrisch wäre.

Bewegt man den Zuleitungsdraht nach der einen oder anderen Seite vom Indifferenzpunkt fort, so erhält man grössere und grössere Ausschläge. Die Lage des Indifferenzpunktes lässt sich, wenn man die Ausschläge des Galvanometers als Function der Einstellung am Drahte aufträgt, sehr leicht nach der Methode der Schwerlinien ermitteln.[1])

Zur Ausführung der Versuche bedienten wir uns einer etwas anderen Anordnung, welche gegenüber der bisher beschriebenen einige wesentliche Vortheile bot. Wir spannten statt eines Drahtvierecks deren zwei aus, *ABCD* und *EFGH*



(s. Figur), welche in einem Abstand von 8 cm vertical übereinander lagen. Wir konnten so beide Pole des Inductoriums benutzen, indem von jedem eine Zuleitung zu einem

1) H. Rubens, Wied. Ann. **42**. p. 164. 1891.

der Drahtvierecke hergestellt wurde. Diese Verbindung war jedoch keine directe. Von den Polen P und Q des Inductoriums führten Drähte zu der Funkenstrecke S des primären Leiters. Dieser bestand aus zwei 15 cm langen, vertical stehenden Messingstangen e und e_1, welche an den einander zugekehrten Enden die Polkugeln der Funkenstrecke, an den anderen Enden zwei quadratische Metallplatten von 40 cm Seite trugen. Diesen letzteren gegenüber befanden sich in einem Abstand von 3 bis 4 cm zwei kleine Blechplatten x und y von 8 cm Seite; dünne Drähte, welche in Schleifcontacten endigten, vermittelten die Verbindung zwischen diesen Plättchen und den Drahtvierecken. Die Schleifcontacte u und v waren durch einen verticalen Holzstab starr miteinander verbunden; letzterer trug in seiner Verlängerung einen Zeiger, welcher über einer Millimeterscala spielte. Die Einstellungen konnten bei dieser Anordnung mit grosser Schärfe vorgenommen werden. Durch die verticale Stellung des primären Leiters wurde die störende Einwirkung desselben auf die horizontalen Vierecke durch directe Strahlung vermieden. Zur grösseren Sicherheit befand sich ausserdem zwischen dem Inductorium und dem primären Leiter einerseits, den Drahtvierecken andererseits ein 2 m hohes und ebenso breites Gitter aus verticalen Drähten, welches in der Figur nicht angedeutet ist. Die Zuleitungsdrähte zu den Drahtvierecken waren zwischen den Gitterdrähten durch Glasröhren isolirt hindurchgeführt.

Die beiden Drahtvierecke waren, wie oben beschrieben, in der Mitte der einen Längsseite aufgeschnitten, mit Platten verbunden und mit Ansatzstücken nebst Leydener Flaschen J, K und L, M versehen. Die äusseren Belegungen dieser Leydener Flaschen waren überkreuz miteinander verbunden, nämlich J mit M und K mit L. Von diesen Verbindungsdrähten je zweier Belegungen führten die Leitungen zu den Endklemmen des Bolometers. Auch bei dieser Anordnung tritt, wie leicht ersichtlich, das Minimum des Ausschlags ein, wenn die Zuleitung der Schwingungen sich im Indifferenzpunkt befindet; nur ist das Minimum weit schärfer ausgeprägt, wie bei Anwendung eines einzigen Drahtvierecks. Ein weiterer Vortheil war es, dass fast die ganze electrische

Bewegung in dem Raume zwischen den beiden Drähten vor sich ging, also von äusseren Gegenständen nicht wesentlich beeinflusst werden konnte.

Durch Vorversuche mit kleinen „Leydener Flaschen", welche auf den Drähten verschiebbar waren[1]), hatten wir uns von dem Schwingungszustand des Systems ein Bild gemacht. Wir hatten es mit stehenden Wellen zu thun; an der Zuleitungsstelle und an den Endplatten *J*, *K*, *L*, *M* befanden sich Schwingungsbäuche, ungefähr in der Mitte zwischen diesen Punkten Schwingungsknoten. Die Endplatten bewirken, dass die Knotenpunkte ein wenig zu ihnen hin verschoben sind. Das ganze System schwang also in völliger Analogie mit einem Stab, der im ersten und dritten Viertel seiner Länge eingespannt ist und in der Mitte angeschlagen wird.

Es ist uns nicht gelungen, den Ausschlag des Galvanometers vollkommen zum Verschwinden zu bringen, wenn sich die Zuleitungsstelle im Indifferenzpunkt befand. Es betrug der dann beobachtete Ausschlag noch etwa $^1/_{10}$ des in grösserer Entfernung (1 m) vom Indifferenzpunkt erhaltenen. Ein Ausschlag von derselben Grössenordnung ergab sich aber auch, wenn die Zuleitungsdrähte vom primären Leiter von den Drahtvierecken abgetrennt wurden. Einen Einfluss auf die Bestimmung des Indifferenzpunktes konnte ein solcher constanter Ausschlag nicht ausüben.

Vorversuche.

Natürlich lassen sich mit unserer Anordnung sämmtliche Versuche wiederholen, die Hr. Hertz[2]) mit dem Drahtviereck anstellte und zwar quantitativ. So schalteten wir z. B. auf der einen Seite des Doppelvierecks Drähte bis zu 1,50 m Länge ein; die Verschiebung der Zuleitung bis zu dem neuen Indifferenzpunkte betrug immer genau die Hälfte der zugeschalteten Drahtstrecke. Die Fehler in der Bestimmung des Indifferenzpunktes überschritten bei diesen, wie allen folgenden Bestimmungen in jeder Versuchsreihe nicht 1 cm.

Ersetzte man die eine kurze Seite des Doppelvierecks durch Drähte, welche horizontal in regelmässigem Zickzack

1) Rubens, l. c. p. 156.
2) Hertz, l. c. p. 422.

geführt waren, so betrug die Verschiebung bis zu dem neuen Indifferenzpunkt weniger als die Hälfte der hinzugekommenen Drahtlänge. Die scheinbare Verkürzung war um so stärker, je zahlreicher die Biegungen der Drähte waren. Ein ähnliches Resultat ergab sich, wenn die Drähte zu Spiralen gewunden waren. Je grösser die Zahl und je kleiner der Radius der Windungen wurde, desto mehr näherte sich die „scheinbare Länge", d. h. das doppelte der gemessenen Verschiebung der Länge der Spiralenaxe.

Es war für uns von Wichtigkeit, zu untersuchen, welchen Einfluss die Veränderung der Capacität eines Theiles der Drahtvierecke auf die Lage des Indifferenzpunktes ausüben würde. Eine Annäherung der Drähte aneinander hatte bei dem kleinen Durchmesser des Drahtes (1 mm) sicher nur einen geringen Einfluss auf die Capacität. Ersetzten wir die eine der kurzen Seiten des Doppelvierecks durch Drahtbögen von 50 cm Länge, deren mittleren Abstand wir von 12 cm auf 3 cm verringerten, so zeigte sich bei dieser Veränderung keine merkliche Verschiebung des Indifferenzpunktes; dagegen erschien das Minimum weniger ausgeprägt. Dasselbe Ergebniss erhielten wir, als wir die beiden Drahtvierecke auf ihrer ganzen Länge in einen verticalen Abstand von 3 cm voneinander brachten.

Um die Capacität eines Theiles der Leitung zu verändern, ersetzten wir deshalb eine Strecke von 30 cm (die kurze Seite des Doppelvierecks) durch Zinkbleche von 1,2, resp. 2,5 cm Breite. Die Grösse der hierdurch hervorgerufenen Capacitätsänderungen bestimmten wir durch Beobachtung des galvanischen Leitungswiderstandes [1]), welchen eine beliebige Flüssigkeit (wir verwendeten eine Kochsalzlösung in einem grossen Glastrog) zwischen Electroden von der Form und Grösse unserer Drähte und Bleche besitzt. Die Widerstandsmessungen wurden mit Wechselströmen und dem Electrodynamometer ausgeführt. Bei einem Abstand der Electroden von 7 cm betrug der Widerstand der Flüssigkeit:

Zwischen Drähten von 0,1 cm Durchm.	Zwischen Blechstreifen von 1,2 cm Breite	Zwischen Blechstreifen von 2,5 cm Breite
21,0 Ohm	9,3 Ohm	4,7 Ohm

1) E. Cohn u. L. Arons, Wied. Ann. 28. p. 474. 1886.

Die gesuchten electrostatischen Capacitäten verhalten sich umgekehrt wie diese Widerstände. Es war mithin bei unseren Versuchen die Capacität der Leitung auf eine Strecke von 30 cm ungefähr im Verhältniss 1 : 2,3 : 4,9 verändert. Die Lage des Indifferenzpunktes erwies sich jedoch in allen drei Fällen als innerhalb der Versuchsfehler identisch. Nach der Auffassung, dass die metallische Leitung nur dazu dient, die Bahn der electrischen Bewegung zu bestimmen, ist dieses Resultat selbstverständlich.

Die Versuche.

Nach der modernen Auffassung der electrischen Vorgänge geschieht bei unserer Anordnung die Fortpflanzung der Schwingungen in dem Raume zwischen dem oberen und unteren Drahtviereck. Bringt man in einen begrenzten Theil dieses Raumes statt der Luft ein anderes Medium, so wird hierdurch die Weglänge geändert werden; diese Aenderung der Weglänge lässt sich durch die Verschiebung des Indifferenzpunktes bestimmen; das Verhältniss der Weglänge in irgend einem Medium zu derjenigen in Luft ergibt den Brechungsexponenten. Hierbei ist vorausgesetzt, dass auf die betrachtete Länge des Drahtvierecks die Schwingungen, welche vorher in Luft verliefen, bei dem Versuch mit der Flüssigkeit vollständig in dieser verlaufen.[1]) Um diese Bedingung zu erfüllen, bedienten wir uns folgender Einrichtung:

An Stelle der einen Schmalseite des Doppelvierecks konnten Drähte eingesetzt werden, welche durch einen 18 cm langen, 13 cm breiten und 14 cm hohen Blechkasten mittelst Gummistopfen isolirt hindurchgeführt waren. Die ausserhalb des Kastens bis zu den Ansatzstellen an die übrigen Theile des Doppelvierecks führenden Drahtstücke verliefen immer in der gleichen Weise geradlinig. Der im Kasten befindliche Theil war entweder auch geradlinig oder in der oben beschriebenen Weise im Zickzack geführt. Da der Einfluss der Kastenwände auch auf die äusseren Enden des Drahtes nicht vernachlässigt werden durfte, mussten Differenzbestim-

1) Eine weitere Voraussetzung ist, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electrischen Schwingungen zwischen den Drähten dieselbe ist, wie im unbegrenzten Raume.

ungen vorgenommen werden, deren Berechnung sich aus lgendem Schema ergibt:

Bezeichnet man die Länge der ausgeschalteten Drahtereksseite mit d, die scheinbare Länge des ausserhalb des astens befindlichen, an ihrer Stelle eingesetzten Drahtes it k, die scheinbare Länge des Drahtes im Kasten mit D_g, nn wir es mit einem geraden, mit D_k, wenn wir es mit nem im Zickzack geführten Draht zu thun haben, so ergibt ch Folgendes:

Ist zu Anfang die Lage des Indifferenzpunktes p_0, so ssen wir, dass die Längen l rechts und links von diesem s zu den Endplatten einander gleich sind. Führen wir den asten mit geradem Draht ein, so ergibt sich aus einer Verhiebung des Indifferenzpunktes bis p_1 für die beiden Längen chts und links von diesem Punkt:

$$\begin{cases} l - d + k + D_g - (p_1 - p_0) = l + (p_1 - p_0) \\ \text{oder} \qquad D_g = 2(p_1 - p_0) + (d - k). \end{cases}$$

benso findet sich nach Einsetzen des gebogenen Drahtes:

$$D_k = 2(p_2 - p_0) + (d - k).$$

Füllt man den Kasten in dem einen und anderen Falle llständig mit einer Flüssigkeit, deren Brechungsexponent t n bezeichnet wird, so ändert sich nur die Weglänge nerhalb des Kastens und zwar wächst sie auf das $n$fache; r erhalten also, wenn p_3 und p_4 die entsprechenden Lagen s Indifferenzpunktes sind:

$$n D_g = 2(p_3 - p_0) + (d - k),$$
$$n D_k = 2(p_4 - p_0) + (d - k).$$

ıs diesen vier Gleichungen folgt:

$$n = \frac{p_4 - p_3}{p_2 - p_1}.$$

Man erkennt[1]), dass wir zur Bestimmung eines Brechungsponenten die Lage von vier Indifferenzpunkten kennen müs-

1) Die vorstehende Entwickelung lässt sich natürlich genau in derben Weise durchführen unter der Voraussetzung, dass D_g ebenfalls ıogen und nur von anderer Länge ist wie D_k.

sen, nämlich derjenigen für zwei verschieden lange Drähte sowohl in Luft als in Flüssigkeit.

Wir haben diese Messung des Brechungsexponenten für vier Flüssigkeiten ausgeführt. Bei zwei derselben (Xylol und Petroleum) ist die Beziehung zwischen der Dielectricitätsconstante μ und dem optischen Brechungsexponenten n, $\mu = n^2$ sehr nahe erfüllt. Die beiden anderen gehören der in der Einleitung angeführten Reihe von Oelen an; wir haben diejenigen gewählt, deren Dielectricitätsconstanten den grössten Werth zeigen, nämlich Ricinusöl und Olivenöl. Für Ricinusöl haben wir zur Controle der Methode eine Reihe von Messungen mit verschiedenen Drahtlängen innerhalb des Kastens ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungsergebnisse dieser Versuche zusammengestellt:

Tabelle I. Lage des Indifferenzpunktes.

Draht Nr.	Kasten gefüllt mit Luft		Ricinusöl	
I	10,5 10,7 12,1	11,2	24,5 25,8 25,6	25,3
II	29,1 28,6 28,8	28,8	61,6 62,1 62,2	61,9
III	35,1 35,4 35,6	35,4	74,0 74,2 74,7	74,3
IV	48,0 48,1 48,6	48,2	100,2 100,0 100,8	100,3

Combinirt man die Zahlen für die Drähte:

I und II, so folgt $n = \frac{61{,}9 - 25{,}3}{28{,}8 - 11{,}2} = \frac{36{,}6}{17{,}6} = 2{,}08$,

I „ III, „ „ $n = \frac{74{,}3 - 25{,}3}{35{,}4 - 11{,}2} = \frac{49{,}0}{24{,}2} = 2{,}03$,

I „ IV, „ „ $n = \frac{100{,}3 - 25{,}3}{48{,}2 - 11{,}2} = \frac{75{,}0}{47{,}0} = 2{,}03$,

Mittel: $\overline{n = 2{,}05}$.

Bei der Messung der Brechungsexponenten der übrigen Flüssigkeiten wurden nur der gerade Draht (I) und der längste (IV) der gebogenen Drähte in Anwendung gebracht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle II. Lage des Indifferenzpunktes.

Dielectricum im Kasten	Draht Nr. I		Draht Nr. IV	
Luft	10,5 10,7 12,1	11,2	48,0 48,1 48,6	48,2
Olivenöl	23,2 23,2 24,5	23,6	87,4 86,8 86,9	87,0
Xylol	20,7 20,8 20,7	20,8	75,9 76,3 77,0	76,4
Petroleum	18,5 18,4 18,0	18,3	69,8 70,1 70,3	70,1

Hiernach ergibt sich der Brechungsexponent

des Olivenöls $n = \frac{87,0 - 23,6}{48,2 - 11,2} = \frac{63,4}{37,0} = 1,71,$

des Xylols $n = \frac{76,4 - 20,8}{48,2 - 11,2} = \frac{55,6}{37,0} = 1,50,$

des Petroleums $n = \frac{70,1 - 18,3}{48,2 - 11,2} = \frac{51,8}{37,0} = 1,40.$

Da einige der benutzten Substanzen nicht chemisch definirt sind, haben wir an demselben Material die Dielectricitätsconstanten μ nach der Methode von Schiller gemessen. Die verwendeten Schwingungen hatten eine Dauer von 30 bis 70 mal 10^{-6} Secunde.

In der Tab. III haben wir neben diese von uns gemessenen Werthe die Zahlen von Hopkinson und Cohn und Arons angeführt. Die Uebereinstimmung ist bei den wohl definirten Substanzen eine vollkommene; bei Ricinusöl und Olivenöl fanden wir etwas kleinere Werthe als die anderen Beobachter. Für die Grösse $\sqrt{\mu}$ wurden nur die von uns beobachteten Zahlen in Rechnung gezogen.

Tabelle III.

Dielectricum	Dielectricitätsconst. μ nach			$\sqrt{\mu}$	Brechungsexponent	
	Hopkinson	Cohn u. Arons	Arons u. Rubens		$\lambda = 6.10^{-7}$ m	$\lambda = 6$ m
Ricinusöl	4,78	4,82	4,67	2,16	1,48	2,05
Olivenöl	3,16	—	3,08	1,75	1,47	1,71
Xylol	—	2,36	2,35	1,53	1,49	1,50
Petroleum	2,07	—	2,06	1,44	1,45	1,40

Für diejenigen Flüssigkeiten, bei welchen die Gleichheit der Wurzel der Dielectricitätsconstanten und des optischen Brechungsindex besteht, ist der von uns gemessene Brechungsexponent für sehr lange Wellen (ca. 6 m) nahezu gleich demjenigen für kurze ($\lambda = 6 . 10^{-7}$ m, D = Linie); wo diese Uebereinstimmung fehlt, ist die von uns gemessene Grösse sehr nahe gleich der Wurzel aus der Dielectricitätsconstanten. (Grösste Abweichung 5 Proc.) Wir betrachten dieses Ergebniss als eine Bestätigung der Maxwell'schen Beziehung $n^2 = \mu$.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, Januar 1891.

VII. *Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung; von Max Wien.*

Es ist schon mehrfach der Versuch gemacht worden, die Bewegungen der Telephonplatte sichtbar zu machen, besonders hat in letzter Zeit Fröhlich [1]) mit Hülfe eines Spiegels, der zwischen Mitte und Rand der Telephonplatte aufgeklebt wurde, die Stromcurve eines Wechselstromes, also den Verlauf der einzelnen Schwingung studirt. Dies ist im Folgenden nicht meine Absicht, sondern es ist dies ein Versuch, das Telephons zur Messung der Intensität von constanten sowohl wie von alternirenden Strömen zu benutzen.

Zu diesem Zweck wurde eine sehr empfindliche Spiegelübertragung angewandt, welche in meiner Arbeit: „Ueber die Messung der Tonstärke“ [2]) genauer beschrieben und ähnlich derjenigen ist, welche von Röntgen [3]) für Aneroidbarometer vorgeschlagen ist. Diese letztere besteht im wesentlichen darin, dass ein in der Mitte der Aneroidbarometerkapsel angebrachter Stift auf einen zu ihm senkrechten Spiegel wirkt, der um eine Axe drehbar ist. Die Drehung des Spiegels ist proportional der Bewegung des Stiftes. Bei sehr kleinen und schnellen Bewegungen, wie die der Telephonplatte, ist die Spiegelübertragung in dieser Form nicht brauchbar, da es nicht möglich ist, den Spiegel so um eine Axe drehbar zu machen, dass er genau diesen Bewegungen folgt. Die Axe wurde daher durch ein Stück feinsten Uhrfederblechs ersetzt, das auf dem einen Ende (A) eingeklemmt war und auf dem anderen einen kleinen leichten Spiegel (S) trug. Senkrecht gegen die Feder drückt bei

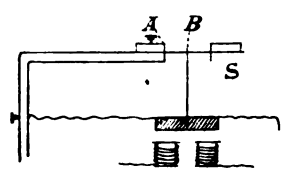


Fig. 1.

1) Fröhlich, Electr. Zeitschr. 10. p. 65. 1889.

2) M. Wien, Inaug.-Diss. Berlin 1888. p. 6. Wied. Ann. 34. p. 836. 1889.

3) Röntgen, Carl's Rep. 20. p. 44. 1878. Wied. Ann. 4. p. 305. 1877.

B der in der Mitte der Telephonplatte angebrachte Stift. Bewegt sich derselbe, so biegt sich das Blech zwischen *A* und *B*, und der Spiegel dreht sich, wobei, wie sich theoretisch und experimentell nachweisen lässt[1]), diese Drehung proportional der Bewegung des Stiftes ist und $^3/_2$ mal so gross, als wenn der Spiegel bei *A* um eine Axe drehbar wäre. Die Empfindlichkeit dieser Spiegelübertragung ist offenbar abhängig von der Entfernung *AB*; ich wählte dieselbe zwischen 0,5 und 1 mm. Es lässt sich berechnen, dass bei einer Bewegung des Stiftes um 1 μ, der Spiegel einen Winkel von ca. 0,002 beschreibt, während sich mit der Poggendorff'schen Methode ein 100mal kleinerer Winkel noch bequem beobachten lässt. Bei den folgenden Versuchen wandte ich jedoch nicht diese Ablesungsmethode an, sondern ich betrachtete einen beleuchteten Spalt in dem Spiegel durch ein Fernrohr mit Oculartheilung. Diese Theilung war mit einem Diamant auf 0,1 mm in Glas eingeritzt, und da das Fernrohr etwa 20mal vergrösserte, so konnte noch bequem auf 0,1 Scalentheil abgelesen werden. 100 Scalentheile waren im Gesichtsfeld sichtbar. Die Entfernung vom Fernrohr zum Spiegel betrug ca. 70 cm, die vom Spiegel zum Spalt ca. 250 cm.

Da der Apparat nur zur Messung galvanischer Ströme dienen sollte, so brauchte auf die akustischen Eigenschaften des Telephons keine Rücksicht genommen zu werden, und ich ersetzte daher die dicke Eisenplatte durch eine dünne, gewellte Neusilbermembran, wie sie zu Aneroidbarometern gebraucht werden. In der Mitte derselben, gegenüber dem Telephonmagnet, war ein Stück weichen Eisens aufgelöthet.[2])

Schickt man nun einen constanten Strom durch den Apparat, so ändert die Membran ihre Gleichgewichtslage, es springt daher die Lichtlinie im Gesichtsfeld mit vollkommener Dämpfung ein Stück weiter und bleibt ruhig stehen, so lange der Strom währt. Und zwar ist dieser Ausschlag proportional der Stromintensität, da wegen des starken, constanten Telephonmagnets die Bewegung der Membran dem Strom proportional ist. Um dies experimentell nachzuwei-

1) Vgl. meine Diss. p. 7 u. 8.

2) Ich gedenke in nächster Zeit eine ausführliche Beschreibung des Apparates in etwas abgeänderter Form zu geben.

sen, wurde benutzt, dass bei der Wheatstone'schen Brücke in der Nähe des Nullpunkts die Stromintensität der Widerstandsänderung, d. h. der Verschiebung des Schleifcontacts vom Nullpunkt proportional sein muss. — Der auch später immer benutzte Brückendraht hatte einen Widerstand von 1,92 Siemens bei einer Länge von 1 m. Es wurden auf beiden Seiten 10 Siemens zugeschaltet und auch die beiden anderen Widerstände zu je 11 Siemens gewählt. Ich erhielt folgende Zahlen; die erste Reihe gibt die Entfernung vom Nullpunkt in Centimetern Brückendraht an, die zweite den Ausschlag in Scalentheilen der Ocularttheilung; die dritte den jedesmaligen mittleren Ausschlag für 10 cm.

cm	:	−50	−40	−30	−20	−10	0	+10	+20	30	40	50
A	:	−9,6	−7,8	−5,7	−3,8	−1,95	0	+1,9	3,9	5,7	7,6	9,6
10 cm	:	1,92	1,95	1,90	1,90	1,95	0	1,90	1,95	1,90	1,90	1,92

Die Differenzen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler. Es lässt sich hieraus zugleich die Empfindlichkeit des Apparates berechnen; es ergab sich für 10 cm = 0,019 S. Widerstandsänderung ein Scalenausschlag von 1,92. Nun war das benutzte Element ein Daniell, in jedem Zweige waren 11 Siemens Widerstand, im Brückenzweig 201, demnach ergibt sich ein Scalentheil Ausschlag für ca. $5 . 10^{-5}$ Ampère.

Die Einstellung auf den Strom Null geschieht, indem man das Fadenkreuz mit der Mitte des ziemlich schmalen Spaltbildes zusammenfallen lässt und nun die Widerstände so lange ändert, bis der Faden bei Stromschluss oder Wechsel nicht mehr die Mitte des Lichtstreifens verlässt. Hierbei sind noch Ströme von 10^{-6} Ampère und darunter merklich.

Damit ist jedoch noch lange nicht die Empfindlichkeit guter Galvanometer erreicht, der Vorzug des Apparates besteht darin, dass man die Stromstärke momentan ablesen kann, so dass er sich zur Beobachtung mit der Zeit veränderlicher Ströme, z. B. des Polarisationsstroms, vorzüglich eignet. Auch die Einstellung auf Null ist schnell und bequem, ich habe daher im Folgenden sämmtliche Widerstandsmessungen mit diesem Apparat gemacht.

Bedeutend empfindlicher ist das „optische Telephon", wie ich es der Kürze halber gegenüber dem Hörtelephon nennen möchte, bei der Messung von Wechselströmen.

Geht ein einfacher Sinusstrom, mit dem wir uns vorläufig nur beschäftigen wollen, durch den Apparat, so vibrirt die Membran, der Spiegel dreht sich schnell hin und her, und es erscheint im Fernrohr statt einer Lichtlinie ein Lichtband, dessen Breite proportional der Amplitude des Sinusstroms ist.

Ausser von der Amplitude ist jedoch dieser Ausschlag auch noch von der Schwingungszahl des Sinusstroms abhängig, da, wie jedes Stück Metall, auch die Membran und die Feder mit dem daraufgeklebten Spiegel Eigentöne haben; je näher die Schwingungszahl des Stromwechsels einem dieser Eigentöne liegt, desto grösser wird die Bewegung des Spiegels und die Breite des Lichtbandes sein nach der Formel: $\alpha = E/(n^2 - p^2)$ [1]), worin n die Sehwingungszahl der freien Schwingung, also des Eigentons ist, p die des erzwungenen, also des Sinusstromes.

Ist $p = 0$, d. h. lasse ich eine constante Kraft auf die Platte wirken, so ist:

$$\alpha_0 = \frac{E}{n^2}, \qquad \frac{\alpha_0}{\alpha} = \frac{\frac{E}{n^2}}{\frac{E}{n^2 - p^2}} = 1 - \left(\frac{p}{n}\right)^2.$$

Wir betrachten zwei Grenzfälle: es sei n bedeutend grösser als p, was man dadurch erreichen kann, dass man die Platte dick und den Spiegel klein nimmt. Dann ist näherungsweise $\alpha = \alpha_0$, d. h. ich kann den Ausschlag durch den Sinusstrom direct mit dem durch einen constanten Strom hervorgerufenen vergleichen, also die Amplitude des Sinusstroms absolut messen. Da die in der Technik gebrauchten Wechselstrommaschinen annähernd Sinusströme und zwar von verhältnissmässig niedriger Schwingungszahl liefern, so wäre der Apparat zur Messung dieser Ströme geeignet.

In dem anderen Grenzfall, wenn $p = n$ ist, d. h. wenn der Eigenton der Membran und die Schwingungszahl des Sinusstroms übereinstimmen, wird der Ausschlag sehr gross. Dieser Fall wird uns im Folgenden ausschliesslich beschäftigen, da es auf diese Weise möglich wird, sehr schwache Wechselströme zu messen. Um besonders gute Wirkungen zu er-

1) Rayleigh, Theory of sound. 2. § 43.

zielen, müssen *n* und *p* genau übereinstimmen, und muss ich vor allem auseinandersetzen, wie dies erreicht wird.

Man beginnt damit, dass man die Dicke der Membran und das Gewicht des aufgelötheten Eisenstücks so wählt, dass ihr Grundton in dem Bereich liegt, in welchem man zu arbeiten wünscht; bei mir ca. 150 Schwingungen in der Secunde. Darauf stellt man die Feder (cf. Fig. 1) ein, deren Eigenton man dadurch ändern kann, dass man sie verlängert oder verkürzt, indem man sie bei *A* (Fig. 1) mehr oder weniger weit einklemmt. Das rohe Einstimmen geschah nach dem Gehör, zum feineren wandte ich eine Stimmpfeife mit verschiebbarem Stempel an, und sah in dem Spiegel nach einer scharf begrenzten Linie, etwa einem Fensterrand, wobei eine Bewegung des Spiegels sofort merklich wird. Bei Aenderung des Pfeifentons traten zwei Maxima auf, das eine dem Eigenton der Membran, das andere dem der Feder entsprechend. Darauf wurde die Länge der Feder so lange geändert, bis beide Maxima zusammenfielen. Das nun auftretende Maximum war ein ziemlich breites, sodass der Apparat nicht allzuleicht verstimmt werden konnte.

Die höheren Eigentöne des Systems sind nur sehr wenig ausgebildet. Bei der Membran ist die Hauptmasse in dem in der Mitte aufgelötheten Eisenstück concentrirt, wo auch der Wirkungspunkt der Kraft liegt. Der grösste Theil der Feder ist durch den aufgeklebten Spiegel starr und nur ein kleiner und leichter Theil biegsam. Infolge dessen können bei beiden die höheren Eigentöne nur schwach oder gar nicht auftreten; wenigstens habe ich nie irgend einen Einfluss derselben merken können.

Schliesslich muss nun noch die Schwingungszahl des Wechselstroms mit dem Grundton der Membran in Uebereinstimmung gebracht werden. Es wurde der secundäre Strom eines Inductionsapparates benutzt, dessen primärer Strom durch eine electromagnetisch getriebene Saite unterbrochen wurde. Dieselbe arbeitet sicherer und bequemer als eine Stimmgabel und ist die Einrichtung dabei folgende. Eine Eisensaite wird unter einem Electromagnet aufgespannt; ungefähr in der Mitte derselben werden zwei Kupferdrähte (K_1 und K_2; s. Fig. 2) angelöthet, die in zwei Quecksilber-

näpfchen tauchen. Ein Accumulator (A_1), der Electromagnet und ein Quecksilbercontact werden in bekannter Weise zum Betriebe der Saite gebraucht. Der andere dient als Unterbrecher des primären Stromes des Inductionsapparates. Der

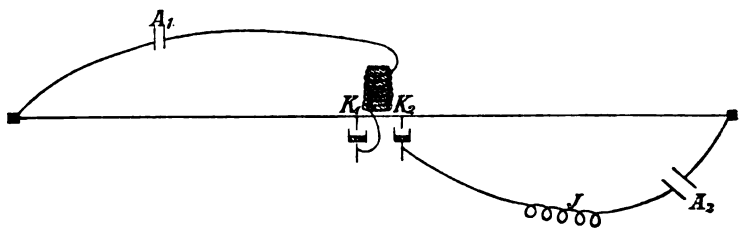


Fig. 2.

Vorzug der Methode ist, dass man die Tonhöhe bequem schnell und in einem grossen Bereich ändern kann, ohne dass dabei die Saite zu schwingen aufhört. Dazu kommt ein sehr ruhiger und gleichmässiger Gang, auch wenn nur ein Daniell als treibende Kraft dient.

Der Contact zwischen der Saite und den Quecksilbernäpfchen wurde nicht durch Platindrähte, sondern durch dünne, amalgamirte Kupferdrähte bewirkt, wobei der Contact viel gleichmässiger ist, so dass das Lichtband im Fernrohr ganz ruhig steht und auch bei grossen Ausschlägen bequem auf $^1/_{10}$ Scalentheil abgelesen werden kann. Demnach kann mit diesem Apparat die Amplitude eines alternirenden Stroms auf mindestens 1 Proc. genau gemessen werden.

Um nun die Saite auf den Eigenton des Apparates einzustimmen, wird derselbe in den Brückenzweig der Wheatstone'schen Brücke gebracht und der Schleifcontact so verschoben, dass ein passender Ausschlag entsteht. Nun wird der Ton der Saite durch Spannen so lange geändert, bis dieser Ausschlag ein Maximum erreicht.

Die ganze eben beschriebene Einstimmung der drei Töne aufeinander ist bei einiger Uebung in einer Viertelstunde leicht zu vollenden. — Der Apparat bleibt, einmal eingestellt, wochenlang brauchbar, ohne dass eine neue Einstimmung nothwendig wäre. Bei der Saite war dies öfter nothwendig, da sie vor dem Fenster stehen musste, wo sie

Temperaturveränderungen u. s. w. ausgesetzt war; im Zimmer rief ihr Ton einen kleinen Ausschlag hervor, der bei den meisten Untersuchungen störend gewirkt hätte.

Wie bei allen empfindlichen Apparaten war es nicht möglich mit Sicherheit Ausschläge auf einander zu beziehen, welche an verschiedenen Tagen beobachtet waren; jedoch ist dies im allgemeinen auch nicht nöthig. Im Folgenden habe ich nur solche Ausschläge miteinander verglichen, die durch Umschalten unmittelbar hintereinander erfolgten, wo also ein Fehler durch etwaige Aenderungen der Einstimmung absolut ausgeschlossen ist.

Es ist oben stillschweigend anstatt eines einfachen Sinusstroms der Strom eines Inductoriums eingeführt. Die Form des letzteren hängt wesentlich von dem Inductorium und der Art der Unterbrechung ab. Jedenfalls besteht er ausser dem Sinusstrom von der Periode der Unterbrechung aus einer Anzahl von Sinusströmen höherer Perioden, welche in dem System alle nebeneinander für sich bestehen und wenn man den Strom durch ein Hörtelephon schickt, als Obertöne auftreten.

Das optische Telephon nun zeigt für den Strom, auf dessen Periode es eingestimmt ist, einen mehr als 100fachen Ausschlag, wie für jeden anderen; infolge dessen kann der Ausschlag für die Sinusströme höherer Periode vernachlässigt werden, besonders wenn man ein Inductorium mit festem Eisenkern anwendet, wo die Stromcurve annähernd sinusförmig verläuft, sodass die Ströme höherer Periode verhältnissmässig schwach sind. Auf einen scharfen experimentellen Beweis dieser Eigenschaft des optischen Telephons komme ich weiter unten (p. 614) zu sprechen. Man hat dadurch den grossen Vortheil, dass man den durch eine Saitenunterbrechung gelieferten Inductionsstrom, dessen Periode constant ist und genau bestimmt werden kann, in Bezug auf den Apparat als einfachen Sinusstrom ansehen kann. Im Gegensatz hierzu muss man, wenn man mit dem Dynamometer Sinusströme studiren will, einen Sinusinductor anwenden, bei dem ein gleichmässiger Gang und eine genaue Bestimmung der Schwingungszahl nicht möglich ist.

Ferner unterscheidet sich der Apparat dadurch von dem

Dynamometer, dass der Ausschlag direct proportional der Stromamplitude ist, während dies bei dem Dynamometer nur bei der Wheatstone'schen Brücke mit Hülfe eines Kunstgriffs zu erreichen ist, indem man die feste Rolle, also einen verhältnissmässig grossen Widerstand in den Hauptzweig bringt.

Die Proportionalität zwischen Ausschlag und Stromamplitude musste experimentell bewiesen werden. Es geschah dies in derselben Weise wie oben bei constantem Strom, indem bei der Wheatstone'schen Brücke der Schleifcontact in der Nähe des Nullpunktes verschoben wurde, wobei der durch die Brücke gehende Strom dieser Verschiebung proportional ist.

Die Widerstände in den vier Zweigen waren dieselben, wie oben.

Ich erhielt folgende Tabelle, in welcher die erste Columne die Verschiebung des Schleifcontacts vom Nullpunkt in Centimeter Brückendraht angibt, die zweite den beobachteten Ausschlag, die dritte den aus dem Mittelwerth der beobachteten berechneten Ausschlag, die vierte die Abweichungen:

cm	beob. A	ber. A	Δ
0	0	0	0
5	10,3	10,15	+0,15
10	20,2	20,3	−0,1
15	30,6	30,45	+0,15
20	40,6	40,6	±0,0
25	50,7	50,75	+0,05
30	60,8	60,9	−0,1
35	70,9	71,05	−0,15
40	81,0	81,2	−0,20

Die Abweichungen liegen innerhalb der Beobachtungsfehler, somit ist die Proportionalität bewiesen.

Es konnte hieraus nicht in so einfacher Weise die Empfindlichkeit des Apparates bestimmt werden, wie oben bei constantem Strom. Einen angenäherten Werth erhielt ich, indem die mittlere electromotorische Kraft eines Sinusinductors, welcher ungefähr soviel Umdrehungen in der Secunde machte, wie die Schwingungszahl des optischen Telephons betrug, mittelst eines Dynamometers festgestellt wurde. Darauf wurde bei gegebenen Widerständen in der Wheatstone'schen Brücke der Ausschlag des optischen

Telephons für den Strom des Sinusinductors abgelesen. Hieraus berechnete sich, dass, um einen Ausschlag von 1 Scalentheil hervorzurufen, eine mittlere Intensität des Sinusstroms von etwa $6 \cdot 10^{-7}$ Ampère nothwendig war. Bei der Einstellung auf den Strom Null waren ca. 10^{-8} Ampère noch merklich. Die Nulleinstellung geschieht am besten, indem ein dünner Draht in dem Spalt aufgespannt wird, der ziemlich breit und nicht zu hell beleuchtet sein muss. Geht ein Strom durch den Apparat, so erscheint der Draht breiter und weniger intensiv dunkel.

Das angewandte Dynamometer bedurfte für einen Ausschlag von einem Scalentheil einer mittleren Stromintensität von ca. 10^{-6} Ampère; jedoch war auch bei der Nulleinstellung die Empfindlichkeit nicht viel grösser, da wegen der langsamen und schwierigen Ablesung die Fehlergrenze ziemlich hoch lag.

Bei der grossen Verschiedenheit dieser beiden Apparate zur Messung von Wechselströmen dient vielleicht die Genauigkeit der Nulleinstellung bei der Messung eines inductionsfreien Widerstandes am besten zum Vergleich ihrer Empfindlichkeit. Ich gebe daher für jeden Apparat zehn Einstellungen in Centimetern des Brückendrahtes, der einen Widerstand von 1,92 Siemens besass, während 100 Siemens auf beiden Seiten hinzugefügt waren; in den beiden anderen Zweigen befanden sich auch je 101 Siemens. In der Brücke war einmal die bewegliche Rolle des Dynamometers mit einem scheinbaren Widerstand von 250 S., das andere mal das Telephon mit 234 S., sodass beide Apparate sich ungefähr unter denselben Bedingungen befanden. Ich erhielt folgende Werthe:

Dynamometer		Optisches Telephon	
cm	Δ	cm	Δ
45,9	4,5	50,9	0,4
54,0	3,6	50,3	0,2
51,6	1,2	50,8	0,3
47,1	3,3	50,5	0,0
50,6	0,2	51,1	0,6
43,6	6,8	50,3	0,2
52,9	2,5	50,8	0,3
55,2	4,8	50,0	0,5
53,1	2,7	50,0	0,5
50,3	0,1	50,2	0,3
504,3	29,7	504,9	3,3

Es ergibt dies einen mittleren Fehler in der Widerstandsbestimmung beim Dynamometer von 0,11 Proc., bei dem optischen Telephon von 0,012 Proc. Wichtiger jedoch als die grössere Genauigkeit ist die grössere Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Einstellung. Zu zehn Einstellungen mit dem optischen Telephon waren nur etwa 3—4 Minuten erforderlich.

Das Hörtelephon lässt sich nicht in dieser Weise mit den anderen Apparaten vergleichen; jedenfalls kommt man nicht über eine Genauigkeit von $^1/_{10}$ Proc. hinaus. Es ist übrigens bei Anwendung des Sinusinductors als Stromquelle, also für reine Sinusströme, wie schon F. Kohlrausch bemerkt, sehr unempfindlich. Die Möglichkeit einer genauen Nulleinstellung bei gewöhnlichen Inductionsströmen beruht auf der Empfindlichkeit des Hörtelephons für Wechselströme sehr hoher Periode, was jedoch wieder andere Uebelstände mit sich bringt. Ich komme auf diesen Punkt weiter unten zurück.

Der Widerstand des Telephons von ca. 200 Siemens ist bei sehr grossen oder sehr kleinen Widerständen in den vier Zweigen der Brücke nicht günstig. Um dem abzuhelfen, benutzt Chaperon[1]) zur Messung von Flüssigkeitswiderständen bis zu 100 000 Ohm einen Transformator, dessen eine Rolle 5000 Ohm hatte. Diese war in die Brücke eingeschaltet. Die andere hatte den Widerstand des Telephons und war mit demselben verbunden. Da ich oft mit kleinen Widerständen zu thun hatte, benutzte ich das entgegengesetzte Princip, indem ich in die Brücke die primäre Rolle eines Inductoriums mit weichem Eisenkern brachte, welche etwa 1,4 S. besass. Mit dem Telephon war die secundäre von etwa 90 S. Widerstand verbunden. Bei je 1 Siemens in den vier Zweigen der Brücke erhielt ich etwa den fünffachen Ausschlag, wie bei directer Einschaltung.

Die Haupteigenschaften des optischen Telephons sind also noch einmal kurz zusammengefasst, folgende:

1) Dasselbe misst mit grosser Empfindlichkeit einen Sinusstrom einer bestimmten Periode, unbekümmert um andere Ströme in dem System.

---

1) Chaperon, Journ. de Phys. 9. p. 481. 1890.

2) Der Ausschlag ist proportional der Amplitude dieses Sinusstromes.

Anwendungen.

Geht ein Wechselstrom durch eine Wheatstone'sche Brücke und befindet sich in einem Zweige derselben eine Inductionsrolle oder eine Flüssigkeitszelle, oder ist ein Condensator nebengeschaltet, so ist es nicht möglich, durch alleinige Widerstandsänderung den Strom in dem Brückenzweig zum Verschwinden zu bringen, sondern man erhält nur ein Minimum. Und zwar fällt dieses Minimum nicht mit dem wahren Nullpunkt zusammen, d.h. mit dem Punkte des Brückendrahtes, wo $w_1 w_4 = w_2 w_3$ ist. Diese Differenz zwischen Minimum und Nullpunkt einerseits, der Vergleich der Stromamplituden im Minimum und Nullpunkt andererseits geben Werthe für die Capacität, das Selbstpotential und die Polarisation. Da sich auf diese Weise nur sehr grosse Capacitäten bestimmen lassen, so habe ich mich im Folgenden besonders mit der Selbstinduction und der Polarisation beschäftigt, mit letzterer bis jetzt nur, insofern sie bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen in Betracht kommt.

Messung von Selbstpotentialen.

Es müssen zuerst die nothwendigen Formeln abgeleitet werden; ich gebe die ersten Gleichungen im Anschluss an Oberbeck.[1]) Geht ein veränderlicher Strom durch einen Leiter mit Selbstinduction, so besteht die Gleichung:

$$p\frac{\partial J}{\partial t} + wJ = E.$$

Hierin ist p das Potential des Zweiges auf sich selbst, J dio Stromstärke zur Zeit t, w der Widerstand und E die electromotorische Kraft.

Dann lauten die Kirchhoff'schen Gleichungen; für jeden geschlossenen Kreis von Zweigen, in denen der Hauptzweig — der Sitz der electromotorischen Kraft — nicht vorkommt:

$$\sum\left\{p\frac{\partial J}{\partial t} + wJ\right\} = 0$$

für jeden Verzweigungspunkt:

1) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 820. 1882.

$$\sum J = 0.$$

Ist in dem Hauptzweig ein einfach periodischer Strom mit der Amplitude 1, $J = e^{int}$, so lauten die Gleichungen:

$$\sum \{K(inp + w)\} = \sum (Ka) = 0, \quad \sum K = 0,$$

$a = inp + w$ eine Grösse, welche von den Engländern Widerstandsoperator genannt wird.

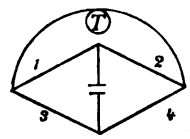


Fig. 3.

K ist die Amplitude in jedem Zweige und lässt sich aus den obigen Gleichungen berechnen. Z. B. für den Brückenzweig der Wheatstone'schen Brücke:

$$K = \frac{a_1 a_4 - a_2 a_3}{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4) + w(a_1 + a_2 + a_3 + a_4)}.$$

Hierin sind a_1 bis a_4 die Widerstandsoperatoren der vier Zweige der Wheatstone'schen Brücke und w der Widerstand des Brückenzweiges.

K ist im allgemeinen eine complexe Zahl $= \mu + i\nu$; führt man die Rechnung durch, indem man überall für $+i$ $-i$ setzt, so erhält man $K' = \mu - i\nu$.

Nun soll ein einfacher Sinusstrom:

$$J = \cos nt = \tfrac{1}{2}(e^{int} + e^{-int})$$

durch das System gehen, dann ist die Stromstärke für jeden Zweig:

$$J = \tfrac{1}{2}(\mu + i\nu)e^{int} + \tfrac{1}{2}(\mu - i\nu)e^{-int} = \mu \cos nt - \nu \sin nt$$
$$= \sqrt{\mu^2 + \nu^2}\cos(nt - \varepsilon) = \sqrt{KK'}\cos(nt - \varepsilon).$$

Die Phasendifferenz $\varepsilon = \operatorname{arc\,tg}(-\nu/\mu)$ hat Oberbeck zur Bestimmung von Selbstinductionscoëfficienten benutzt. Uns interessirt im Folgenden nur die Amplitude $\alpha = \sqrt{KK'}$.

Es befinde sich nun in dem Zweige 1 der Wheatstone'schen Brücke eine Inductionsrolle, in den anderen sei die Selbstinduction zu vernachlässigen. Dann ist:

$$a_1 = w_1 + inp, \quad a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4.$$

Demnach im Brückenzweig:

$$\alpha^2 = KK' = \frac{(w_1 w_4 - w_2 w_3)^2 + n^2 p^2 w_4^2}{\{(w_1 + w_2)(w_3 + w_4) + w(w_1 + w_2 + w_3 + w_4)\}^2 + n^2 p^2 (w + w_3 + w_4)^2}.$$

Es sei w_3 und w_4, wie gewöhnlich, durch einen Schleifcontact veränderlich; der Punkt des Brückendrahtes, wo bei

nstantem Strom im Brückenzweig der Strom Null ist, sei 'ahrer Nullpunkt" genannt und die dazugehörigen Werthe t w_{03} und w_{04} bezeichnet. Ferner sei δ der Widerstand s Stückes des Brückendrahtes, um welches der Schleifntact von dem wahren Nullpunkt entfernt ist. Dann wird:

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2(w_1+w_2)^2 + n^2p^2(w_{04}-\delta)^2}{\{(w_1+w_2)(w_3+w_4)+w(w_1+w_2+w_3+w_4)\}^2 + n^2p^2(w+w_3+w_4)^2}.$$

Wenn man den Schleifcontact auf dem Brückendraht verıiebt, so ändert sich nur δ; aus diesem Grunde ist δ als ıe Grösse eingeführt.

Da im Nenner nur die Summe $w_3 + w_4 = w_{03} + w_{04}$ = dem iderstand des ganzen Brückendrahtes vorkommt, so ist : Nenner von δ unabhängig und ich bezeichne ihn mit N.[1])

Der Zweck der folgenden Rechnung ist, zu zeigen, an lcher Stelle des Brückendrahtes, also für welches δ ein nimum des Ausschlages eintritt.

Da diese Rechnung sich noch ein paar mal wiederholt, l ich sie schematisch durchführen. α^2 hat die Form:

$$\alpha^2 = \frac{A\delta^2 - 2B\delta + C}{N}.$$

ır den wahren Nullpunkt ($\delta = 0$) wird offenbar α nicht 0, sondern:

$$\alpha_0^2 = \frac{C}{N}.$$

wird ein Minimum, wenn $\partial\alpha^2/\partial\delta = 0$, d. h.:

$$\delta_1 = \frac{B}{A}.$$

Dann ist die Intensität im Minimum:

$$\alpha_1^2 = \frac{AC - B^2}{AN}.$$

---

1) Es ist hier die etwas ungewöhnliche Einrichtung getroffen, dass : Schleifcontact nicht mit dem Brückenzweig, sondern mit dem Hauptzweig, dem Sitz der electromotorischen Kraft, verbunden ist. Wendet n die gewöhnliche Form der Brücke an, so tritt δ im Nenner der eichung (1) auf, ist aber von verschwindendem Einfluss auf seinen erth, so lange δ klein gegen w, was hier im allgemeinen immer der ll sein wird, da δ ein Stück des Brüchendrahts, also ein Bruchtheil ı 1 Siemens ist, während w der scheinbare Widerstand des Telephons 234 S. beträgt.

Bilden wir $(\alpha_0^2 - \alpha_1^2)/\alpha_1^2 = \varrho^2$, so wird:

$$\varrho = \frac{B}{\sqrt{AC - B^2}}. \tag{6}$$

Im vorliegenden Fall — Inductionsspule im Zweige 1, Gleichung (1) — ist:

$$\delta_1 = \frac{B}{A} = \frac{n^2 p^2 w_{04}}{(w_1 + w_2)^2 + n^2 p^2}, \qquad \varrho = \frac{B}{\sqrt{AC - B^2}} = \frac{np}{w_1 + w_2}.$$

Hieraus:

$$np = (w_1 + w_2)\sqrt{\frac{\delta_1}{w_{04} - \delta_1}} = (w_1 + w_2)\sqrt{\frac{\delta_1}{w_4}} \text{ und } np = (w_1 + w_2)\varrho.$$

Wir haben hier zwei Gleichungen für np, sodass wir durch eine Einstellung gleichzeitig zwei voneinander unabhängige Werthe für diese Grösse erhalten, den einen durch die Bestimmung von δ_1, den anderen durch die Bestimmung von ϱ. — Der Gang des Versuchs ist im einzelnen folgender. Mittelst eines Umschalters leitet man zuerst einen constanten Strom durch das System, stellt auf den wahren Nullpunkt ein und erhält dadurch zugleich w_1. Darauf leitet man durch Umschalten den Wechselstrom hindurch und liest den Ausschlag am Nullpunkt (α_0) ab; nun verschiebt man den Schleifcontact bis der Ausschlag ein Minimum wird und liest denselben (α_1) ab; damit erhält man:

$$\varrho = \sqrt{\frac{\alpha_0^2 - \alpha_1^2}{\alpha_1^2}}$$

und den einen Werth von np. Den anderen erhält man zugleich durch δ_1 (das Stück des Brückendrahtes, um das der Schleifcontact vom Nullpunkt verschoben ist).

Im allgemeinen ist die Bestimmung von np aus der Gleichung $np = (w_1 + w_2)\varrho$ vorzuziehen, da bei grösserer Selbstinduction der Ort des Minimums und damit δ_1 unsicher wird.

Um mit grösserer Sicherheit ϱ bestimmen zu können, wurden zwei Schleifcontacte angewandt, der eine auf den Nullpunkt, der andere auf das Minimum eingestellt; mittelst einer Wippe konnte jeder derselben nach Belieben eingeschaltet werden. Nun konnten durch einfaches Umlegen der Wippe die Ausschläge α_0 und α_1 kurz hinter-

einander abgelesen werden, ohne dass Fehler von der Inconstanz des Wechselstroms u. s. w. zu befürchten waren. Bei einer Messung ist hierbei der Fehler etwa 1 Proc. Man kann jedoch durch Aenderung von w_3 und w_4, welche in obigen Gleichungen nicht vorkommen, beliebig viele unabhängige Werthe für ϱ erhalten; und ferner durch Aenderung

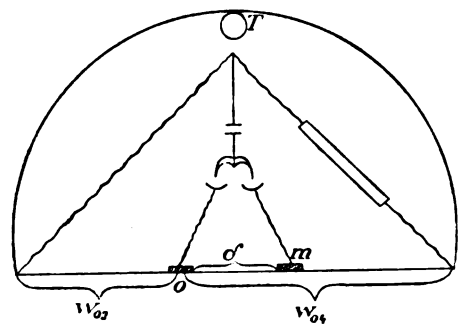


Fig. 4.

von $w_1 + w_2$ beliebig viele verschiedene ϱ, die alle dasselbe np ergeben müssen; so dass man auf diese Weise np leicht bis auf $^1/_{10}$ Proc. und genauer messen kann. Die einzelne Messung ist sehr schnell gemacht, sodass ich in zwei Stunden über 30 Werthe für einen Selbstinductionscoëfficienten erhielt.

Hiermit ist np gegeben, um p selbst zu erhalten, muss $n = 2\pi/T$ bestimmt werden. Mittelst der Methode der Schwebungen fand ich $1/T = 149{,}8$; also $n = 941{,}2$.

In den wenigen Tagen, in welchen, nachdem die Methode einmal festgestellt, die hier angegebenen Selbstinductionscoëfficienten gemessen wurden, blieb die Schwingungszahl innerhalb der Fehlergrenzen constant. Es wurde dies ausser durch den Vergleich mit einer eingestimmten Stimmgabel noch durch Wiederholung der Messung von np bei einigen Rollen bewiesen, die bis auf Bruchtheile eines Procents dieselben Werthe ergab.

Zur besseren Veranschaulichung gebe ich für eine Rolle die ausführlichen Zahlen. w_1, w_2, np in Siemens, δ und w_4 in Centimeter Brückendraht, α_0, α_1 in Scalentheilen.

$w_1 + w_2$	δ	w_4	np	α_0	α_1	np	Bemerkungen
2,11	28,3	19,2	2,56	20,1	12,7	2,57	
3,11	26,1	38,5	2,56	22,8	17,6	2,57	
2,11	42,7	30,0	2,55	25,3	16,1	2,55	1 Siemens zu w_4
3,11	61,8	36,5	2,57	28,1	21,3	2,59	zugeschaltet.

Mittelwerth $np = 2{,}565$ S., mittlerer Fehler der einzelnen Beobachtung ca. $^1/_2$ Proc. Um p in absolutem Maass zu erhalten, muss die Zahl mit $10^9 . 0.943/941{,}2$ multiplicirt werden; es wird also $p = 2{,}57 . 10^6$ cm.

Die secundäre Rolle eines du Bois'schen Schlittenapparates gab bei einem Widerstand von 251 S. $np = 902{,}5$, sodass der scheinbare Widerstand bei dieser niedrigen Schwingungszahl schon 937 S. beträgt. Eine Drahtrolle von 0,285 S. hatte einen Selbstinductionscoëfficienten $np = 0{,}122$ S.; mit einem Kern aus dünnem Eisendraht $np = 1{,}103$ S.

Bei sehr kleinen Ausschlägen, also bei kleiner Selbstinduction und verhältnissmässig grossem begleitendem Widerstande, wird die Bestimmung von ϱ und δ sehr ungenau; man thut dann am besten solche Selbstinductionscoëfficienten direct mit anderen grösseren zu vergleichen. Dies geschieht auf folgende Weise: im Nullpunkt ist $\alpha_0 = np/N$. Demnach verhält sich, wenn sonst alles gleich bleibt und nur p im Zweige 1 geändert wird: $p : p' = \alpha_0 : \alpha_0'$. Hierbei ist nur darauf zu achten, dass die Widerstände in den Zweigen 3 und 4 gross gegen np sind, damit der Nenner trotz der Aenderung von np merklich denselben Werth beibehält. Da der Voraussetzung nach np klein sein soll, ist dies leicht zu erfüllen. Auf diese Weise ermittelte ich die Aenderung der Selbstinduction einer Rolle beim allmählichen Hineinschieben eines Eisendrahtkerns. Indem auf dem Drahtkern eine Theilung angebracht und eine Tabelle dazu angefertigt wurde, erhielt ich eine Drahtrolle mit bekannter, variabler Selbstinduction, die mir später nützlich wurde. Trotz der sehr niedrigen angewandten Periode lassen sich selbst sehr kleine Selbstinductionscoëfficienten in dieser Art messen, z. B. der eines ein paar Mal um eine Bleifeder gewickelten Kupferdrahtes. Auch geradlinige Eisendrähte oder dicke Kupferdrähte zeigen noch merkliche Selbstinduction und hoffe ich hierüber bei höherer Schwingungszahl bald genauere Werthe zu erhalten.

Bei Rollen mit festem Eisenkern erhielt ich ganz falsche Resultate. Es liegt dies daran, dass infolge der in der Eisenmasse selbst entstehenden Ströme der Extrastrom eine Phasenverzögerung erleidet. Oberbeck [1]) hat mit Hülfe des Dynamometers und des Sinusinductors diese Phasenverzögerung gemessen und zur genaueren Berechnung der inducirten magnetischen Momente benutzt.

Wenn wir die Phasenverzögerung in die obigen Formeln einführen, so muss bei einem Strom $J = e^{int}$ im Hauptzweig, in dem Ausdruck für die electromotorische Kraft des Extrastroms $p.\partial J/\partial t$ statt $J = e^{int}$, $J = e^{i(nt-\psi)}$ gesetzt werden. Dann wird der Widerstandsoperator $a_1 = w + ipn.e^{-i\psi}$; für den Strom e^{-int} im Hauptzweig $a_1' = w - inpe^{+i\psi}$. Demnach ist für einen Sinusstrom die Intensität im Brückenzweig $(K = (a_1 a_4 - a_2 a_3)/N)$:

$$\alpha^2 = KK' = \frac{\{-\delta(w_1+w_2)+inpe^{-i\psi}(w_{04}-\delta)\}\{-\delta(w_1+w_2)-inpe^{+i\psi}(w_{04}-\delta)\}}{N},$$

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2(w_1+w_2)^2 + n^2p^2(w_{04}-\delta)^2 - 2np\sin\psi\,(w_{04}-\delta)\,\delta\,(w_1+w_2)}{N}.$$

α^2 hat wieder die Form:

$$\frac{A\delta^2 - 2B\delta + C}{N}$$

und es folgt aus Gl. (6) p. 606):

$$\varrho = \frac{B}{\sqrt{AC-B^2}} = \frac{np + (w_1+w_2)\sin\psi}{(w_1+w_2)\cos\psi},$$

$$np = (w_1+w_2)(\varrho\cos\psi - \sin\psi).$$

Aus zwei oder mehreren Paaren von Beobachtungen bei verschiedenem (w_1+w_2) erhält man ψ nach der Gleichung:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{\varrho(w_1+w_2) - \varrho'(w_1'+w_2')}{(w_1+w_2)-(w_1'+w_2')}.$$

Dann bestimmt man durch Einsetzen von ψ in die Gleichung $np = (w_1+w_2)\{\varrho\cos\psi - \sin\psi\}$ aus denselben oder anderen Beobachtungen np.

Nun konnte das hier wichtige Selbstpotential eines Telephons bestimmt werden. Dasselbe besass einen Widerstand von 202,0 S. und ich fand:

$\operatorname{tg}\psi = 0{,}190$, $\psi = 10{,}8^0$; $np = 121{,}0$, $p = 1{,}213 \cdot 10^8$ cm.

1) Oberbeck, Wied. Ann. 21. p. 672. 1883.

Es ist in den meisten Fällen bequemer ψ für sich auf eine etwas andere Art zu bestimmen.

Bringt man nämlich die Inductionsrolle vorläufig ohne Eisenkern nicht in den Zweig 1, sondern in den Zweig 3 als Zuschaltung zum Brückendraht, so wird der Widerstandsoperator $a_1 = w_1$, $a_2 = w_2$, $a_3 = w_3 + inp$, $a_4 = w_4$ und:

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2 (w_1 + w_2)^2 + n^2 p^2 w_2^2}{N}.$$

Aus $\partial \alpha^2 / \partial \delta = 0$ folgt $\delta = 0$: es fällt das Minimum mit dem wahren Nullpunkt zusammen; nebenbei bemerkt, ergibt sich hieraus die Möglichkeit den wahren Widerstand eines Leiters mit Selbstinduction durch Wechselströme zu messen.[1])

Wenn nun ein Eisenkern in der Rolle ist, so tritt eine Phasenverzögerung des Extrastromes auf und es wird:

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2 (w_1 + w_2)^2 + n^2 p^2 w_2^2 - 2 n p w_2 (w_1 + w_2) \delta \sin \psi}{N},$$

$$\frac{\partial \alpha^2}{\partial \delta} = 2\delta (w_1 + w_2)^2 - 2 n p w_2 (w_1 + w_2) \sin \psi = 0,$$

$$\delta_1 = \frac{B}{A} = \frac{w_2 . np . \sin \psi}{w_1 + w_2}, \qquad \varrho = \operatorname{tg} \psi.$$

Es fällt also hier nicht Nullpunkt und Minimum zusammen.

Daraus ergibt sich erstens ein Mittel, um das Vorhandensein einer Phasendifferenz (bei Rollen mit Drahtkern) zu erkennen, und zweitens diese Phasendifferenz genau zu messen, da sie unabhängig von den Widerständen in den vier Zweigen nur von dem Verhältniss der Ausschläge im Minimum und Nullpunkt abhängt. Durch Variiren der vier Widerstände kann man demnach beliebig viele unabhängige Werthe für ψ erhalten.

Auf diese Weise wurde für eine Rolle mit Eisenkern $\operatorname{tg} \psi = 0{,}465$ $\psi = 25^0$ bestimmt; mit einem Kern von Eisen-

1) Widerstände mit Selbstinduction lassen sich auch bei der gewöhnlichen Anordnung der Wheatstone'schen Brücke mit dem optischen oder mit dem Hörtelephon messen, wenn man einen constanten Strom durch das System schickt und den Brückenzweig durch eine Stimmgabel oder Saite unterbricht. Das Telephon kann sowohl direct, als mit Hülfe eines Inductoriums (vgl. p. 602) eingeschaltet werden. In dem wahren Nullpunkt werden Ton und Ausschlag zu Null.

draht von einem Durchmesser von 2 mm $\psi = 10{,}5^0$. Je dünner der Eisendraht und je kürzer die Rolle, desto kleiner ist ψ. Bei einer Rolle von 8 cm Länge und 3 cm Durchmesser mit einem Drahtkern von feinstem Blumendraht war keine Phasendifferenz mehr nachzuweisen.

Die eben abgeleiteten Formeln stimmen deshalb nicht ganz genau, weil der von der Rolle selbst herrührende Theil des Extrastromes ohne Phasendifferenz verläuft. Dieser Theil wird im allgemeinen nur klein sein und daher der Fehler auch nur klein, sodass für die Praxis die Formeln ausreichen dürften. Oberbeck[1]) trennt die beiden Theile des Extrastromes und bestimmt den von dem Magnet selbst herrührenden Theil für sich, wodurch er den inducirten Magnetismus erhält. Thun wir dies auch, so erhalten wir folgende Gleichungen. Der Werth von δ_1 bleibt ähnlich:

$$\delta_1 = \frac{M n \cdot \sin\psi \cdot w_2}{w_1 + w_2}, \qquad \varrho = \frac{M \sin\psi}{p + M\cos\psi}.$$

Hierin hat M dieselbe Bedeutung, wie bei Oberbeck; mit der Stromintensität multiplicirt ist es das electromagnetische Potential des Eisenkernes in Bezug auf die Rolle und kann daher M als Maass des inducirten Magnetismus gelten. Wenn p, das Selbstpotential der Rolle ohne Eisenkern, vorher für sich bestimmt ist, kann M und ψ aus ein oder mehreren Beobachtungen mittelst obiger Gleichungen berechnet werden.

Messung von Flüssigkeitswiderständen und Polarisation bei Wechselströmen.

Geht ein Wechselstrom durch eine Flüssigkeitszelle, so entsteht infolge der Polarisation an den Electroden eine neue periodische electromotorische Kraft e. Ueber diese electromotorische Kraft macht F. Kohlrausch[2]) die Annahme, dass sie proportional der jedesmaligen Belegung der Electroden sei, also proportional der Electricitätsmenge, welche seit dem Zeichenwechsel des primären Stromes durch die Zelle hindurchgegangen ist. Indem er nun c die Capacität der Elec-

1) Oberbeck, l. c. p. 675.
2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 153. 1873.

troden nennt, d. h. das Reciproke des Potentials, zu welchem sie durch die Electricitätsmenge 1 geladen werden, erhält er:

$$e = \frac{1}{c}\int J\,dt.$$

Für $J = \sin nt$: $\quad e = -\frac{1}{nc}\cos\left(nt - \frac{\pi}{2}\right)$.

Es ist also jedem Sinusstrom, der durch eine Flüssigkeitszelle geht, ein anderer entgegengesetzt gerichteter, der mit dem ersten eine Phasendifferenz von $\frac{1}{2}\pi$ hat und dessen Amplitude umgekehrt proportional der Electrodenfläche und der Schwingungszahl ist.

Es müssen wieder die Formeln für die Wheatstone'sche Brücke abgeleitet werden: Ist im Hauptzweig $J = e^{int}$, so ist die electromotorische Kraft einer Flüssigkeitszelle, durch welche der Strom geht:

$$\frac{1}{c}\int J\,dt = \frac{1}{inc}\,e^{int}.$$

Daraus folgt der Widerstandsoperator des Zweiges 1, in welchem die Zelle sich befinden soll:

$$a_1 = w + \frac{1}{inc}, \qquad a_2 = w_2, \qquad a_3 = w_3, \qquad a_4 = w_4.$$

Die Amplitude α im Brückenzweig, wenn ein einfacher Sinusstrom durch das System hindurchgeht, ergibt sich, wie gewöhnlich mit Hülfe der Gleichung $K = (a_1 a_4 - a_2 a_3)/N$ berechnet, als:

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2 (w_1 + w_2)^2 + \frac{(w_{04} - \delta)^2}{n^2 c^2}}{N}.$$

Der Ausdruck hat genau dieselbe Form, wie oben für eine Inductionsrolle im Zweige 1, nur dass überall für np $1/nc$ zu setzen ist. Demnach ergibt sich für den Ausschlag im Minimum:

$$\alpha^2 = \frac{w_{04}^2 (w_1 + w_2)^2}{N\{1 + n^2 c^2 (w_1 + w_2)^2\}},$$

und für die Abweichung des Nullpunktes vom Minimum:

$$\delta_1 = \frac{w_{04}}{1 + n^2 c^2 (w_1 + w_2)^2}.$$

Es folgen hieraus zwei Fehler bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen mit Dynamometer oder Hörtelephon;

tellungsfehler, weil man auf das Minimum schlecht kann, und ein principieller Fehler δ_1.

$+ w_2)$ im Nenner quadratisch vorkommt, so sind Fehler nur gross für Flüssigkeiten mit geringnde. F. Kohlrausch hat beide Fehler verndem er grosse platinirte Electroden anwandte, c vergrössert wird, und indem er die Schwingungsmöglichst hoch wählte. Zugleich hat er jedoch ein Mittel angegeben, bei Sinusströmen die Fehler a priori zu vermeiden, nämlich durch Hinzufügung einer Inductionsrolle in demselben Zweige. Es wird dann der Widerstandsoperator des Zweiges 1:

$$a_1 = w_1 + inp + \frac{1}{inc}.$$

Hieraus immer in derselben Weise berechnet:

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2 (w_1 + w_2)^2 + \left(np - \frac{1}{nc}\right)^2 (w_{04} - \delta)^2}{N}.$$

Für $np = 1/nc$ fällt das zweite Glied des Zählers fort, wir erhalten $\alpha^2 = \delta^2 (w_1 + w_2)^2 / N$, wie wenn weder Selbstinduction, noch Polarisation in dem Zweige 1 wäre; $\alpha = 0$ für $\delta = 0$, d. h. im wahren Nullpunkt wird der Ausschlag gleich Null.

Die Erscheinung wird physikalisch durch beifolgende schon von F. Kohlrausch gegebene Zeichnung klarer; darin bedeutet —— den primären Strom, ----- den Polarisationsstrom, —— den Selbstinductionsstrom. Es ist augenscheinlich, dass die beiden letzten Ströme sich bei gleicher Amplitude aufheben müssen.

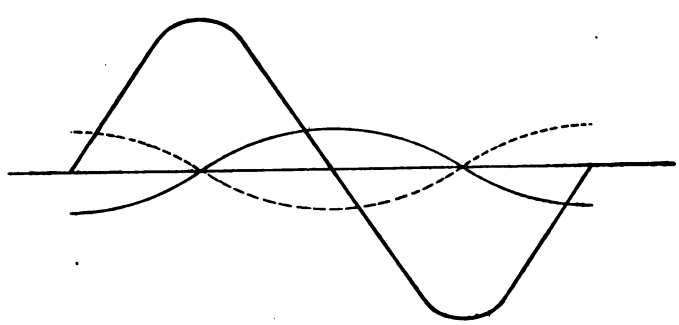


Fig. 5.

troden nennt, d. h. das Reciproke des Potentials, zu welchem sie durch die Electricitätsmenge 1 geladen werden, erhält er:

$$e = \frac{1}{c}\int J\,dt.$$

Für $J = \sin nt$: $\quad e = -\frac{1}{nc}\cos\left(nt - \frac{\pi}{2}\right)$.

Es ist also jedem Sinusstrom, der durch eine Flüssigkeitszelle geht, ein anderer entgegengesetzt gerichtet, der mit dem ersten eine Phasendifferenz von $\frac{1}{2}\pi$ hat und dessen Amplitude umgekehrt proportional der Electrodenfläche und der Schwingungszahl ist.

Es müssen wieder die Formeln für die Wheatstone'sche Brücke abgeleitet werden: Ist im Hauptzweig $J = e^{int}$, so ist die electromotorische Kraft einer Flüssigkeitszelle, durch welche der Strom geht:

$$\frac{1}{c}\int J\,dt = \frac{1}{inc}\,e^{int}.$$

Daraus folgt der Widerstandsoperator des Zweiges 1, in welchem die Zelle sich befinden soll:

$$a_1 = w + \frac{1}{inc}, \qquad a_2 = w_2, \qquad a_3 = w_3, \qquad a_4 = w_4.$$

Die Amplitude α im Brückenzweig, wenn ein einfacher Sinusstrom durch das System hindurchgeht, ergibt sich, wie gewöhnlich mit Hülfe der Gleichung $K = (a_1 a_4 - a_2 a_3)/N$ berechnet, als:

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2 (w_1 + w_2)^2 + \frac{(w_{04} - \delta)^2}{n^2 c^2}}{N}.$$

Der Ausdruck hat genau dieselbe Form, wie oben für eine Inductionsrolle im Zweige 1, nur dass überall für np $1/nc$ zu setzen ist. Demnach ergibt sich für den Ausschlag im Minimum:

$$\alpha^2 = \frac{{w_{04}}^2 (w_1 + w_2)^2}{N\{1 + n^2 c^2 (w_1 + w_2)^2\}},$$

und für die Abweichung des Nullpunktes vom Minimum:

$$\delta_1 = \frac{w_{04}}{1 + n^2 c^2 (w_1 + w_2)^2}.$$

Es folgen hieraus zwei Fehler bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen mit Dynamometer oder Hörtelephon;

ein Einstellungsfehler, weil man auf das Minimum schlecht einstellen kann, und ein principieller Fehler δ_1.

Da $(w_1 + w_2)$ im Nenner quadratisch vorkommt, so sind offenbar diese Fehler nur gross für Flüssigkeiten mit geringem Widerstande. F. Kohlrausch hat beide Fehler verkleinert, indem er grosse platinirte Electroden anwandte, wodurch c vergrössert wird, und indem er die Schwingungszahl möglichst hoch wählte. Zugleich hat er jedoch ein Mittel angegeben, bei Sinusströmen die Fehler a priori zu vermeiden, nämlich durch Hinzufügung einer Inductionsrolle in demselben Zweige. Es wird dann der Widerstandsoperator des Zweiges 1:

$$a_1 = w_1 + inp + \frac{1}{inc}.$$

Hieraus immer in derselben Weise berechnet:

$$\alpha^2 = \frac{\delta^2 (w_1 + w_2)^2 + \left(np - \frac{1}{nc}\right)^2 (w_{04} - \delta)^2}{N}.$$

Für $np = 1/nc$ fällt das zweite Glied des Zählers fort, wir erhalten $\alpha^2 = \delta^2 (w_1 + w_2)^2 / N$, wie wenn weder Selbstinduction, noch Polarisation in dem Zweige 1 wäre; $\alpha = 0$ für $\delta = 0$, d. h. im wahren Nullpunkt wird der Ausschlag gleich Null.

Die Erscheinung wird physikalisch durch beifolgende schon von F. Kohlrausch gegebene Zeichnung klarer; darin bedeutet —— den primären Strom, ----- den Polarisationsstrom, —— den Selbstinductionsstrom. Es ist augenscheinlich, dass die beiden letzten Ströme sich bei gleicher Amplitude aufheben müssen.

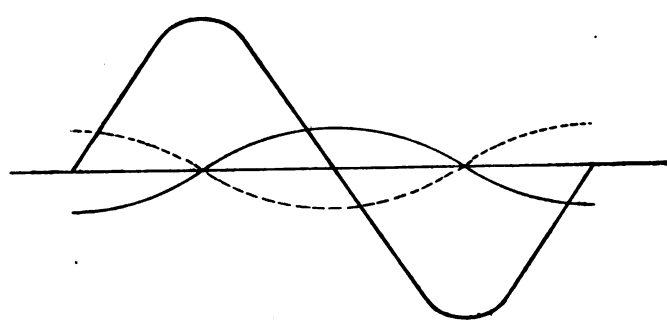


Fig. 5.

F. Kohlrausch selbst hat dieses Mittel nicht benutzt, offenbar wegen der Schwierigkeit, die Rotation des Sinusinductors, also n, constant zu erhalten. Denn es wird $np - 1/nc$ nur für eine bestimmte Periode $n = 1/\sqrt{pc}$ [1]) zu Null; für alle anderen ist $np \gtrless 1/nc$ und bei geringen Aenderungen der Rotationsgeschwindigkeit wird die Bestimmung des Nullpunktes mit dem Dynamometer sehr unsicher. Aus demselben Grunde kann man dasselbe Mittel beim Hörtelephon nicht anwenden, da die höheren Obertöne infolge der Selbstinduction so verstärkt werden, dass man, obgleich der Grundton verschwindet, überhaupt kein Minimum des Gesammtklanges mehr herauszu finden im Stande ist.

Hingegen reagirt das optische Telephon nur auf eine einzige Sinusschwingung, infolgedessen gelingt es leicht, den Ausschlag zu Null zu machen, wenn man in einer Inductionsrolle einen Kern aus dünnem Eisendraht verschiebt. Da auch bei starker Polarisation und demgemäss starker Selbstinduction der Ausschlag vollkommen zu Null wird, wie beim Oeffnen des Stromes, so ist dies ein scharfer Beweis dafür, dass die Ströme höherer Schwingungszahl für das optische Telephon zu vernachlässigen sind, und es merklich nur auf eine bestimmte Sinusschwingung reagirt (p. 599).

Da man sowohl den Widerstand, als auch die Selbstinduction bei der Nulleinstellung variiren muss, so ist dieselbe nur durch Näherung möglich, jedoch ist dies leicht zu machen, besonders, wenn die Polarisation nicht allzu stark ist.

Um die Genauigkeit der Messung von Flüssigkeitswiderständen mit dem Hörtelephon und dem optischen Telephon zu vergleichen, wurde mit jedem dieser Apparate für einen Flüssigkeitswiderstand 10 Einstellungen gemacht, und zwar abwechselnd je eine mit dem einen und dann mit dem anderen. Die benutzte Flüssigkeit war verdünnte Schwefelsäure bester Leitungsfähigkeit, das Widerstandsgefäss hatte die von F. Kohlrausch angegebene Form mit platinirten Electroden von ca. 500 qmm Fläche. Mittelst einer Wippe wurde bei dem optischen Telephon die compensirende Inductions-

1) Es ist dies die Zahl der electrischen Eigenschwingung des Zweiges, wenn man die Flüssigkeitszelle als wirklichen Condensator mit der Capacität c auffasst. Vgl. Mascart-Joubert, 2. p. 441.

rolle, bei dem Hörtelephon ein derselben gleicher inductionsloser Widerstand eingeschaltet. Ich erhielt folgende Einstellungen:

Hörtelephon		Optisches Telephon	
cm Brückendraht	Δ in mm	cm Brückendraht	Δ in mm
48,5	7,0	51,5	0,8
49,8	4,0	51,4	0,2
49,8	6,0	51,4	0,2
50,5	13,0	51,5	0,8
49,5	3,0	51,4	0,2
48,2	10,0	51,8	1,2
49,4	2,0	51,4	0,2
48,5	7,0	51,4	0,2
50,5	8,0	51,4	0,2
48,7	5,0	51,5	0,8
491,9	65,0	514,2	4,8

Da zu dem Brückendraht von 1,92 S. Widerstand 10 Siemens hinzugefügt waren, so ergibt sich ein mittlerer Einstellungsfehler für das optische Telephon von 0,018 Proc., für das Hörtelephon von 0,25 Proc., wobei beide Werthe durch geringe Schwankungen der Temperatur, während der 10 Minuten, die zu sämmtlichen Einstellungen gebraucht wurden, etwas vergrössert sein können.

Sehr auffallend ist die Differenz zwischen dem Mittel der Einstellungen beider Apparate, welche für den Widerstand einen um über $^1/_2$ Proc. verschiedenen Werth ergeben. Und zwar ist, im Gegensatz zu den oben abgeleiteten Formeln, welche verlangen, dass die Einstellung auf das Minimum mit dem Hörtelephon einen grösseren Widerstand ergeben soll, gerade dieser der kleinere. Ich hoffe diese Differenz weiter unten genügend zu erklären. Mit dem Dynamometer erhielt ich ungefähr denselben Werth, wie mit dem optischen Telephon, jedoch war wegen der langsamen Ablesung der Einstellungsfehler etwa $^1/_2$ Proc.

Bei der Einstellung auf das Minimum (ohne Inductionsrolle) mit dem optischen Telephon erhielt ich einen um $^1/_{10}$ Proc. grösseren Werth für den Widerstand, wie bei der Nulleinstellung mit demselben Apparat.

Um diese Differenzen zu erklären, muss ich vor allem auf die Eigenschaften des Hörtelephons und auf die Art und Weise der Einstellung mit demselben etwas eingehen.

Der Strom eines Inductoriums lässt sich in eine Reihe

von Sinusströmen zerlegen (p. 599). Das Hörtelephon reagirt auf alle diese Schwingungen, im allgemeinen auf die höheren besser als auf die tieferen, ganz besonders stark aber auf die sehr hohen Töne, welche bei der Stromunterbrechung durch die electrischen Eigenschwingungen des Systems hervorgerufen werden. Lenard[1]) bezeichnet dieselben als das Telephongeräusch und taxirt ihre Schwingungszahl auf ca. 10000 in der Secunde. Man darf deshalb niemals mit einem Hörtelephon Einstellungen machen, welche von der Periode des Wechselstroms abhängig sind und vor allen Dingen nicht die Periode der Unterbrechung als die richtige ansehen. Dieser Fall tritt ein, wenn in einem Zweige der Brücke sich eine Flüssigkeitszelle befindet oder derselbe eine merkliche Capacität oder Selbstinduction hat. Was die Wirkung der Polarisation anbetrifft, so ist infolge derselben, wie oben abgeleitet, $\delta_1 = w_{04}/1 + n^2c^2(w_1 + w_2)^2$, also die Einstellung von n abhängig. Für jedes n entsteht ein Minimum. Diese Minima liegen alle nebeneinander auf dem Brückendraht und zwar die der höheren Töne dicht bei einander, die der tieferen in grösseren Abständen. Bei einigermassen geschultem Ohr kann man die Aenderung der Klangfarbe um das Minimum heraushören.

Die Einstellung erfolgt im allgemeinen allein auf das Minimum des Telephongeräusches, also der ganz hohen Töne, da dieselben stärker und hervortretender sind, als die weicheren, tiefen Töne. Es ist die Einstellung auch etwas von der Art und Weise der Unterbrechung abhängig, da die Form der Stromcurve, also das Verhältniss der verschiedenen Amplituden davon abhängt; jedoch ist die Aenderung der Tonhöhe der Unterbrechung ohne merklichen Einfluss.

Infolge dieser Einstellung auf ganz hohe Töne ist der durch die Polarisation verursachte Fehler verschwindend, da hierbei δ_1 mit dem Wachsen der Schwingungszahl stark abnimmt; nur dass die Einstellung wegen des verwaschenen Minimums ungenau wird.

---

1) Lenard, Wied. Ann. **39.** p. 619. 1890. Diese Arbeit bestätigt die hier ausgesprochene Ansicht über das Bedenkliche der Widerstandsmessung mit dem Hörtelephon.

Dagegen ist Selbstinduction oder Capacität äusserst ıfährlich, da hierbei δ mit dem Quadrat der Tonhöhe zummt. Nun ist bei der Widerstandsmessung in dem einen weig die Flüssigkeit, in dem anderen Drahtwiderstände. ie Flüssigkeit hat jedenfalls keine merkliche Selbstinduction, ngegen hat sie eine condensatorartige Wirkung, da mehrere ırschieden leitende Schichten hintereinander vorkommen letall, Oberflächenschicht mit Gas, Flüssigkeit). Wie klein r Einfluss auch sein mag, jedenfalls hat sie die Wirkung, ıss der Widerstand der Flüssigkeit, wie immer durch Conıısatoren, bei Wechselströmen verkleinert erscheint.

Die Drahtwiderstände im anderen Zweige sind zwar filar gewickelt, dennoch ist die Selbstinduction nie ganz . vermeiden und bei den sehr hohen Schwingungen des örtelephons dürfte sie jedenfalls schon von merklicher Wirıng sein. Hierzu tritt die Vergrösserung des Widerstandes ›n Drähten bei schnellen Wechselströmen, welche von der ıgleichen Stromdichte innerhalb desselben Querschnitts des rahtes herrührt.[1])

Infolge der Selbstinduction erscheinen die Drahtwiderände zu gross. Capacität in dem einen Zweig, Selbstinducon in dem anderen bewirken also zusammen, dass die instellung anf das Geräuschminimum des Telephons für lüssigkeiten einen zu kleinen Widerstand ergibt.

Wie gross dieser Fehler ist, lässt sich schwer unterıchen, weil bei irgend grösserer Polarisation oder Selbstduction es überhaupt nicht mehr möglich ist, ein Minimum it dem Hörtelephon zu finden.

Indem ich nun zum optischen Telephon übergehe, beerke ich, dass das Dynamometer mit Sinusinductor als tromquelle dieselben Fehler hat, wie das optische Telephon, enn man damit ohne compensirende Rolle auf das Minimum nstellt, weil beide Apparate mit Sinusströmen niedriger eriode arbeiten. Diese Einstellung auf das Minimum zeigt ımer einen etwas grösseren Widerstand der Flüssigkeit ı als die Nulleinstellung, wie es sich auch aus der Theorie gibt $[\delta_1 = w_{04}/(1 + n^2c^2(w_1 + w_2)^2)]$. —

1) Rayleigh, Phil. Trans. 21. p. 381. 1886.

Bei Untersuchungen über Polarisation zeigte sich, dass auch die Nulleinstellung mit einem, wenn auch im allgemeinen kleinen Fehler behaftet ist.

Die Grösse der Polarisation ergibt sich bei der Nulleinstellung direct aus der Grösse der compensirenden Selbstinduction ($np = 1/nc$). Diese wiederum war, wie oben erwähnt, für jede Stellung des Drahtkernes bei der benutzten Rolle bekannt.

Besonders genau liess sich jede Aenderung der Polarisation constatiren, da man dann durch blosse Widerstandsänderung nicht mehr Null, sondern nur ein Minimum erhielt. Um den Ausschlag wieder zu Null zu machen, musste dann auch die Selbstinduction geändert werden.

Leider habe ich bis jetzt so inconstante und unübersichtliche Resultate hierüber erhalten, dass ich noch keine Zahlenangaben machen kann; ich hoffe jedoch durch etwas geänderte Versuchsanordnung und besonders durch Anwendung verschiedener Tonhöhen zu besseren Resultaten zu kommen.

Qualitativ kann ich mittheilen, dass die Polarisation nicht nur von dem Metall und der Grösse der Electroden, ihrer Oberflächenbeschaffenheit und von der chemischen Zusammensetzung des gelösten Körpers abhängt, sondern dieselbe auch mit steigender Temperatur und Concentration abnimmt und auch etwas von der Entfernung der Electroden voneinander abhängig ist.

Die Schwierigkeit dieser Untersuchung beruht besonders auf einer Fehlerquelle, die sich nur schwer vermeiden lässt. Es ist nämlich die Phasendifferenz zwischen dem primären und dem Polarisationsstrom nicht immer, wie Kohlrausch annimmt, gleich $\frac{1}{2}\pi$, sondern dieselbe ist oft geringer. Inwiefern hier die von Mengarini[1]) bei der Electrolyse durch Wechselstrom beobachteten Erscheinungen mitsprechen, kann ich noch nicht übersehen.

Bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen ist diese Abweichung der Phasendifferenz von $\frac{1}{2}\pi$ deshalb wichtig, weil man trotzdem durch Hinzufügung eines geeigneten Selbstinductionscoëfficienten den Ausschlag zu Null machen kann. Jedoch fällt dieser Nullpunkt nicht mit dem wahren Null-

punkt zusammen, sondern der Flüssigkeitswiderstand erscheint zu gross. Bei grossen platinirten Electroden ist die Abweichung der Phasendifferenz von $\frac{1}{2}\pi$ sehr gering, ausserdem c gross, weshalb δ bei dem oben angewandten Kohlrausch'schen Widerstandsgefäss 0,1 Proc. keinesfalls übersteigt, sodass sich hiermit mit einiger Sicherheit Flüssigkeitswiderstände messen lassen.

Um zum Schluss ein Beispiel einer exacten Widerstandsmessung zu geben, wurde die Leitungsfähigkeit verdünnter Schwefelsäure zwischen 1,200 und 1,250 spec. Gew. bestimmt, also um die beste Leitungsfähigkeit herum. Es wurden in diesem Bereiche 25 Punkte ermittelt, während Kohlrausch darin nur die Leitungsfähigkeit für 1,224 spec. Gew. = 691,4 angibt. Die Tabelle an sich hat wohl wenig Zweck, es soll damit nur die Genauigkeit der Methode dargelegt werden.

Die verschiedenen Flüssigkeiten wurden hergestellt, indem von einer Mischung von 1,250 spec. Gew. vorher berechnete Mengen mittelst Pipetten mit einer leichteren Mischung vertauscht wurden, sodass nachher die Mischung 1,248 ... 1,246 u. s. w. spec. Gew. hatte. Zur Controle wurden häufig Pyknometerwägungen gemacht.

Wegen des grossen Temperaturcoëfficienten war es nothwendig, auf die Temperatur besonders Acht zu geben. Die ganze Beobachtungsreihe wurde an einem Tage gemacht, bei einer Zimmertemperatur von ca. 17,5° C., welche möglichst constant gehalten wurde. Das Widerstandsgefäss befand sich in einem Wasserbade und wurde jedesmal 10 — 15 Minuten darin gelassen, bevor die Widerstandsmessung vorgenommen wurde. Ein Thermometer war so in das Wasser gesenkt, dass das Quecksilbergefäss sich unmittelbar neben der Widerstandsröhre befand. Durch die Freundlichkeit des Hrn. Dr. Scheel war das Thermometer in dem Kgl. Aichungsamt mit einem Wasserstofffthermometer aus dem internationalen Bureau in Paris verglichen worden. Der Temperaturcoëfficient wurde für drei Flüssigkeiten von 1,200, 1,225 und 1,250

---

1) Mengarini, Electrolisi colle correnti alternanti. Academia dei Lincei. Roma 1890.

spec. Gew. in dem Intervall von 16 — 19° C. bestimmt als 1,55, 1,64, 1,72 Proc. für 1° C.

Da die Widerstände der benutzten Rheostaten auf $^1/_{100}$ Proc. übereinstimmten, wurden sie als richtig angenommen und nur die Temperaturcorrection gemacht. — Die Polarisation war, wie erwähnt, sehr gering und für alle Flüssigkeiten ziemlich constant, sodass auch nur ein constanter Fehler entstehen konnte. Bei der gleich zu beschreibenden Bestimmung der absoluten Leitungsfähigkeit fiel derselbe wegen des grossen Widerstandes in den Zweigen 1 und 2 so gut wie ganz fort, sodass in der ganzen Tabelle der Fehler durch Polarisation verschwindend ist.

Die absolute Leitungsfähigkeit wurde für die am besten leitende Mischung in der Weise ermittelt, dass der Widerstand derselben in einer dünnen Glasröhre bestimmt wurde, deren Länge genau gemessen und deren Querschnitt durch Quecksilberwägungen festgestellt war. Der benutzte Maassstab wurde mit einem Normalmeter verglichen und das Quecksilber hatte ein spec. Gew. von 13,588. Der Querschnitt ergab sich aus fünf Wägungen als: 2,870 $\pm$ 0,0015 qmm.

An beiden Enden der Röhre wurden ähnlich wie bei Kohlrausch zwei weite Glasgefässe angebracht, in die zwei grosse, platinirte Platinelectroden eintauchten. Für eine Länge von 368,3 mm und 18° C. ergab sich ein Widerstand von 1855,6 S., also eine Leitungsfähigkeit = 691,6. Eine zweite Bestimmung mit einer Röhre von 3,72 qmm Querschnitt ergab 692,2. Hieraus das Mittel 691,9, welche Zahl bis auf 0,1 Proc. sicher ist. Hierauf reducirt, erhielt ich folgende Tabelle, in welcher die erste Columne das berechnete specifische Gewicht angibt, die zweite die Controlwägungen mit dem Pyknometer, die dritte die Temperatur, die vierte die abgelesenen Theilstriche des Brückendrahtes, die fünfte die auf 18° C. reducirten Theilstriche und die sechste die Leitungsfähigkeit. In den Zweigen 1 und 2 der Brücke befanden sich ca. 22 S. Der Brückendraht hatte 1,92 S. Widerstand und waren auf beiden Seiten je 10 S. hinzu-

Leitungsfähigkeit von verdünnter Schwefelsäure zwischen 1,200 und 1,250 spec. Gew.

Sp. Gew.	Pykn. W.	Temp.	Theilstr.	Corr. Theilstr.	Leitungsfähigkeit
1,200	1,2003	17,32° C.	53,80	56,85	684,6
1,202	—	17,31	54,25	57,35	685,8
1,204	—	17,28	54,50	57,73	686,7
1,206	—	17,30	55,00	58,15	687,7
1,208	—	17,32	55,40	58,50	688,5
1,210	1,2102	17,39	55,95	58,76	689,1
1,212	—	17,39	56,20	59,00	689,8
1,214	—	17,37	56,35	59,25	690,4
1,216	—	17,33	56,35	59,44	690,7
1,218	—	17,30	56,35	59,57	691,0
1,220	—	17,29	56,45	59,75	691,4
1,222	—	17,26	56,40	59,85	691,7
1,224	1,2241	17,30	56,65	59,95	691,9
1,226	—	17,27	56,55	59,92	691,8
1,228	—	17,21	56,10	59,81	691,5
1,230	—	17,19	56,00	59,80	691,5
1,232	—	17,15	55,70	59,70	691,3
1,234	1,2340	17,13	55,45	59,57	691,0
1,236	—	17,14	55,25	59,35	690,5
1,238	—	17,13	55,00	59,17	690,1
1,240	—	17,24	55,40	59,02	690,0
1,242	—	17,21	55,00	58,87	689,4
1,244	1,2441	17,30	55,05	58,58	688,7
1,246	—	17,18	54,10	58,15	687,7
1,248	—	17,13	53,45	57,75	686,8
1,250	1,2498	17,11	52,95	57,32	685,8

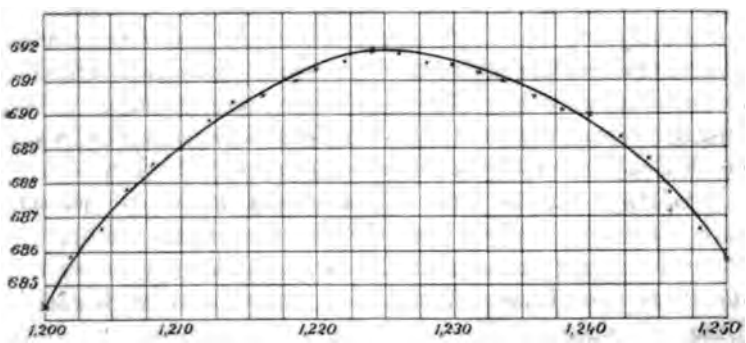


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt, dass die Punkte im allgemeinen der Curve sehr nahe liegen; die Abweichungen sind vermuthlich eine Folge der Temperaturschwankungen.

Phys. Inst. der Univ. Berlin, Dec. 1890.

VIII. *Ueber mikrophonische Tonstärkemessung; von Georg Stern.*

(Auszug des Herrn Verfassers aus seiner Inaugural-Dissertation [1])

1. Frühere Versuche, telephonische Ströme zu messen, scheiterten an der Unempfindlichkeit der damals gebräuchlichen Dynamometer. Die letzte Arbeit ist in dieser Beziehung die von Oberbeck[2]) veröffentlichte. Inzwischen ist von Giltay[3]) auf Grund eines von Bellati[4]) angegebenen Principes ein empfindliches Dynamometer construirt worden. Die bewegliche Drahtspule des Weber'schen Instrumentes wird hier vertreten durch ein Bündel weicher Eisenstäbe, welches durch den zu messenden Strom magnetisirt und gedreht wird. — Es ist mir übrigens wahrscheinlich, dass man zu einem noch empfindlicheren Instrumente bei anderer Form des Eisenkörpers und der Windungsöffnung kommen könnte. So habe ich ein Kohlrausch'sches[5]) Dynamometer zu einem Bellati'schen dadurch umgewandelt, dass ich in dem elliptischen Cylinder desselben eine Anzahl von elliptischen Eisenringen, die durch zwischengeklebtes Papier von einander isolirt und einzeln aufgeschnitten waren, an einer bifilaren Suspension anbrachte. Trotzdem der Versuch nur ganz roh ausgeführt wurde, erhielt ich eine Empfindlichkeit, welche der des Giltay'schen Instrumentes schon recht nahe kam.

Giltay hat in einer an alle physikalischen Institute versandten Ankündigung seinen Apparat in einer zweiten, unwesentlich veränderten Form beschrieben, und ein Instrument dieser zweiten Construction stand mir zu den vorliegenden Untersuchungen zur Verfügung.

---

1) G. Stern, Ueber mikrophonische Tonstärkemessung. Königsberger Inaug.-Diss. Leipzig, Ambrosius Barth, 1890.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **13.** p. 222. 1881.

3) J. W. Giltay, Wied. Ann. **25.** p. 325. 1885.

4) Bellati, Atti del. R. Ist. Ven. (6) p. 563. 1883. Beibl. **7.** p. 617.

5) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **18.** p. 556. 1882.

Die Angaben über die Leistungsfähigkeit dieses neueren Apparates, wie sie in jener Ankündigung gemacht waren, nach denen die Empfindlichkeit des älteren noch weit übertroffen sein sollte, fand ich nicht ganz bestätigt, auch dann nicht, als ich die dort aufgeführten Versuche ohne Flüssigkeitsdämpfung wiederholte. Ich erhöhte jedoch die Empfindlichkeit noch in wesentlichem Maasse durch Verlängerung der Aufhängefäden und -röhre, wobei ich freilich auf den Vortheil einer kurzen Schwingungsdauer verzichten musste, sowie durch definitives Aufgeben der Dämpfung. Als Beweis für die überaus leichte Beweglichkeit des schwingenden Theiles mag gelten, dass häufig, wenn der Apparat ohne Hülle stand, er auf einen aus grösserer Entfernung laut gesungenen Ton wie ein Grimsehl'sches[1]) Phonometer reagirte, dass also die Spiegelfläche sich senkrecht zur Bewegungsrichtung der Luft zu stellen strebte. — Auf die Constanz der Ruhelage haben, wie schon Giltay bemerkte, Temperaturänderungen grossen Einfluss. Eine Annäherung der Handfläche an die Glasröhre bewirkte eine augenblickliche Verschiebung des Nullpunktes um einige Centimeter, ja selbst nachdem ein Pappcylinder den Apparat verdeckte, konnte man bequem kleine Schwankungen der Zimmertemperatur an der Bewegung des Spiegels bemerken. Erst nachdem ein Pappcylinder mit doppelter Wandung über das Instrument gesetzt war, konnte diese Störung als beseitigt angesehen werden. — Die Entfernung der Scala vom Spiegel betrug 3900 Scalenth. und 1 Scalenth. entsprach 1 mm. Nach Ausschlägen bis zu 300 Scalenth. stellte sich stets die alte Ruhelage wieder ein; bei stärkeren Wechselströmen war mitunter eine bedeutende Verrückung zu constatiren, die ich anfänglich, gemäss der von Giltay abgegebenen Erklärung, als verursacht durch im Eisenbündel zurückbleibenden Magnetismus ansehen zu müssen glaubte. Spätere Erfahrungen haben mich aber überzeugt, dass bei nicht allzu kräftigen Wechselströmen von dieser Seite keine Störungen zu befürchten sind, dass vielmehr jene Variation des Nullpunkts sich ungezwungener aus der losen Aufhängung der Drehungsaxe in der Bifilarsuspension herleiten lässt. Um allzugrosse Drehungswinkel oder gar Umschlagen des Bündels

1) E. Grimsehl, Wied. Ann. **34**. p. 1082. 1888.

zu verhindern, wurde daher eine einfache Arretirung angebracht vermittelst eines über den senkrecht zur Drehungsaxe befindlichen, sich mitbewegenden Aluminiumzeiger gesetzten, ausgeschnittenen Korkes.

Während ich mit den vorliegenden Untersuchungen beschäftigt war, erschien eine eingehende theoretische und experimentelle Abhandlung über dieses Dynamometer von Behn-Eschenbach [1]), deren Resultate mit meinen Erfahrungen nicht ganz übereinzustimmen scheinen.

Einmal ist wohl die Empfindlichkeit meines Apparates eine beträchtlich grössere, als des von Behn-Eschenbach benutzten, da ich mit ihm Ströme von der Ordnung 10^{-8} $cm^{1/2}$ $g^{1/2}$ sec^{-1} nachweisen kann, wie später gezeigt werden wird. Damit ist wohl auch die äusserste Grenze erreicht, bis zu der man die Empfindlichkeit des Instruments treiben kann; denn bei noch schwächeren Strömen würden die durch die Bewegung des Eisenkörpers in die Windungen rückwärts inducirten Ströme die Grössenordnung der primären Ströme nahezu erreichen und so jede Messung unmöglich machen. Nun zeigen die theoretischen Untersuchungen von Behn-Eschenbach, dass bei der einfachsten Form eines Wechselstromes die Ablenkungswinkel nicht einfach dem Quadrate der Intensität proportional sind, sondern es tritt noch die 4. Potenz von i in eine Constante multiplicirt additiv zu dem Ausdrucke hinzu. In den Beobachtungen des genannten Autors lässt sich auch der Einfluss dieses Gliedes erkennen, jedoch braucht man es wohl kaum zu berücksichtigen, sobald man sich auf kleinere Drehungswinkel beschränkt, als sie in jener Arbeit benutzt sind. Aus den dort gemachten Angaben berechnet sich der Winkelwerth eines Scalentheiles zu 51″, während bei mir ein Scalth. = 26″. In den Tabellen findet sich nur einmal ein Ausschlagwinkel von 43′ beobachtet, sonst stets Winkel $> 1^{0}22'$, ja sogar bis zu 7^{0}. Da ich mich bei Messungen auf Ausschläge bis zu 200 Scalenth. beschränkte, also auf Winkel von höchstens $1^{0}27'$, und stärkere Ströme vermittelst Verzweigungen maass, so wird in diesen Grenzen jene einfache Beziehung als bestehend angenommen werden können. — Mit Ge-

1) H. Behn-Eschenbach, Beibl. 14. p. 61. 1890.

auigkeit lassen sich nur Ströme gleicher Schwingungszahl und tromform unmittelbar miteinander vergleichen, was in meinem alle eine nothwendige Einschränkung der auf diesem Wege zu ledigenden acustischen Fragen zur Folge hat. Wenn man ferner ich auf absolute Messungen verzichten muss, so wird das Eisen-ectrodynamometer für Intensitätsvergleichungen und Schätzun-en von Grössenordnungen sicherlich brauchbares leisten; es ird wohl auch sicherlich die Fehlergrenze bei meinen rela-ven Messungen eine engere sein, als Behn-Eschenbach e annimmt. Denn die Gründe für die Ungenauigkeiten der eobachtungen formulirt Behn-Eschenbach wesentlich dahin, ass einmal der Temperaturwechsel die Torsion der bifilaren ufhängung ändere, dass remanente Magnetismen die erdmag-etische Richtkraft beeinflussten, dass ferner die Ruhelage sehr ränderlich und meist im Sinne der vorhergegangenen Ab-nkung abzuweichen bestrebt sei, und schliesslich die Dämpfungs-ssigkeit in Folge von Verdunstung und Bläschenbildung törungen verursache. — Wie man den Temperatureinfluss iminiren kann, habe ich schon gesagt, ebenso, dass bei schwachen Wechselströmen, wie ich sie allein benutzte, kein magnetischer ückstand zu befürchten sei; die Aenderung der Nulllage ist ei so grossen Drehungswinkeln, wie sie Behn-Eschenbach eobachtete, aus früher angegebenen Gründen nicht auffällig id lässt sich durch Anlegung einer Verzweigung für stärkere tröme vermeiden. Ich habe auch nicht bestätigen können, ass die Ruhelage „oft im Verlauf von wenigen Stunden sich n ein paar Bogengrade änderte"; häufig blieb die Ruhelage ehrere Tage hindurch vollständig constant und nie betrug e Verschiebung mehr als 20 Scalenth. = 9 Bogenminuten von ag zu Tage, ausser wenn Erschütterungen oder sonstige örende Einflüsse wirksam waren. Da ich schliesslich von der ämpfung keinen Gebrauch machte, kommt auch diese Fehler-uelle für meine Beobachtungen in Abzug.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich mit Nothwendigkeit, ass der Kreis der acustischen Fragen, die man auf dem Wege er Verwandlung acustischer Schwingungen in electrische er-digen will, durch die Natur dieses einzig dazu verwend-aren strommessenden Apparates eng umgrenzt ist. Absolute Messungen sind ausgeschlossen, ebenso lassen sich relative

Messungen der Stärke von Tönen verschiedener Schwingungszahl ohne Weiteres nicht ausführen, wohl aber kann die Frage nach der Schallvertheilung im Raume gelöst werden, da man hierbei nur die Intensität der Luftbewegungen, die durch einen bestimmten Ton erregt sind, an verschiedenen Stellen des betreffenden Raumes zu vergleichen hat. In erster Reihe wird also eine Bestimmung der Maxima und Minima, die durch Interferenz verschiedener Wellenzüge entstehen, möglich sein nach Lage und Intensitätsverhältniss; nach dieser Richtung habe ich hauptsächlich die Methode auszubilden gesucht.

2. Bei den meisten Versuchen bediente ich mich offener Holzpfeifen, die der Reihe nach die Partialtöne eines tiefen Grundtones angaben. Um aber eine stetige Tonreihe zur Verfügung zu haben, da, wie später gezeigt werden wird, häufig ganz geringe Aenderungen der Tonhöhe vorgenommen werden mussten, wurden über die hauptsächlich benutzten, dünnwandigen Pfeifen verschiebbare Zinkhülsen gestreift, sodass ich jede beliebige Tonhöhe mir verschaffen konnte. Gespeist wurden die Pfeifen, die tieferen durch zwei, die höheren durch ein Wasserstrahlgebläse, das an die Wasserleitung angeschlossen wurde. Nun hängt die Constanz der Tonstärke und -höhe, auf die es mir wesentlich ankam, in erster Reihe von der Constanz des Gebläseluftdruckes ab; dieser macht jedoch die mehrere Meter betragenden Schwankungen im Druck der städtischen Wasserleitung mit, wie ein neben die Pfeife geschaltetes Manometer anzeigte. Dieses Manometer bestand einfach aus einer grossen mit Wasser gefüllten Flasche, in die von oben durch einen durchbohrten Kork ein Glasrohr bis fast an den Boden geführt war. An den Aenderungen der Höhe der Luftsäule im Glasrohr, gerechnet bis zum Niveau des Wassers, konnte man die Schwankungen des Luftdruckes in der Pfeife ablesen. An diesem Manometer können noch Aenderungen des Druckes bemerkt werden, wenn auch das Ohr die dadurch bedingte Variation der Tonstärke und -höhe nicht mehr empfindet. — Unmittelbar an dem Gebläse wurde eine grosse leere Flasche mit einem luftdicht schliessenden Kork, durch den zwei kurze Glasröhren führten, angebracht und dahinter ein grosser Gummiballon, wie er zu Gasmotoren gebraucht wird, eingeschaltet. Die Flasche sollte eigentlich nur

dazu dienen, bei etwaigem Eindringen von Wasser in den Luftschlauch, diesem zum Abfluss zu dienen und somit die Pfeife zu schonen, aber es glich als grösseres Luftreservoir vermöge der Elastizität der Luft schon einen Theil der Druckschwankungen aus, was durch den Ballon, der ein Reservoir mit elastischer Wandung vorstellte, vollständig geleistet wurde. Bei dieser Einrichtung konnte der Pfeifenton als genügend constant angesehen werden, wenigstens waren im Manometer kaum noch Schwankungen bemerkbar. — Die Schwingungszahlen der später hauptsächlich benutzten Töne lagen zwischen 1050 und 1250.

3. Das gemeinsame Princip der unübersehbaren Reihe von Mikrophonconstructionen besteht darin, dass ein oder mehrere lose Kohlencontacte (selten Metallcontacte), die in einen Stromkreis eingeschlossen sind, durch Luftschwingungen in entsprechende periodische Widerstandsschwankungen gerathen und damit die Stromstärke Schwankungen gleicher Periode unterwerfen. Bei Benutzung des Mikrophons zum Sprechen kann das Empfangstelephon auf zweifache Weise geschaltet werden. Einmal direct in den Mikrophonkreis oder in die secundäre Spirale eines Inductoriums, dessen primäre Mikrophon und Batterie enthält, so dass die Stromschwankungen im primären Kreise oscillirende Ströme im secundären erregen, die das Telephon ansprechen lassen. Im vorliegenden Falle wird das Empfangstelephon durch das Electrodynamometer vertreten; es kann die erste Art der Schaltung gar nicht in Frage kommen, weil ja das Instrument dann stets eine grosse Ablenkung durch den Batteriestrom anzeigen würde. Es wurde also Mikrophon und Batterie mit der primären Spule eines Inductionsapparates, dessen Unterbrechungsvorrichtung ausgeschaltet war, das Dynamometer mit der secundären verbunden. Eine Erregung des Mikrophons versetzte dann das Eisenbündel in Schwingungen.

Als Ziel der Untersuchungen über das Mikrophon möchte ich bezeichnen: es soll ein Mikrophon construirt werden, welches, während die Tonquelle an derselben Stelle bleibt, herumgetragen werden kann und an jeder Raumstelle Aufschluss über die Tonstärke daselbst gibt. War dies erst erreicht, so konnte man in gewissem Sinne einen Fortschritt gegenüber den bisher

üblichen Methoden sehen. Denn sowohl das Grimsehl'sche Phonometer als die Wien'sche[1]) manometrische Kapsel sind Apparate an denen die unmittelbare Wirkung der Luftschwingung vermittelst Scala und Fernrohr abgelesen werden muss, die deshalb nicht transportabel sind. Die genannten Autoren haben sich nun dadurch geholfen, dass sie die Tonquelle beweglich machten; die Berufung auf das Helmholtz'sche[2]) Reciprocitätsgesetz ist wohl unstatthaft, wenn man den Schall im geschlossenen Zimmer untersucht; denn dasselbe gilt streng nur für einen theilweise unbegrenzten Raum.

Ueber die mannigfachen Versuche mit Mikrophonen verschiedenartigster Construction — einem Kohlenkörnermikrophon, dem Berliner'schen[3]) Transmitter, dem Mix und Genest'schen[4]), sowie mit einem Mikrophon, dessen Schema von dem Assistenten des Instituts, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, Hrn. Dr. Milthaler, angegeben ist — habe ich an anderer Stelle[5]) ausführlich berichtet. Das letztere allein hat sich einer Umgestaltung fähig gezeigt, welche ein für mich brauchbares Instrument lieferte. In seiner endgültigen Form ist es von dem Mechaniker des Instituts, Prill, angefertigt worden und hier in Fig. 1 und 2 gezeichnet.

Eine 0,07—0,08 mm dicke Glimmerplatte *b* ist am Rande eingeklemmt zwischen zwei starken, von den Schrauben *c* zusammengehaltenen Messingringen *aa'*, deren innerer Durchmesser 4,3 cm beträgt. An den Endpunkten des horizontalen Durchmessers sind zwischen den Ringen die Zapfen *dd'* festgelöthet, um welche der Messingbügel *ee* zugleich mit dem Zeiger *f* gedreht werden kann. Letzterer spielt über einem in *d* fest angebrachten Kreisausschnitt *g*, der mit einer Theilung versehen ist. In dem Messingbügel ist eine Vulcanfiberplatte *h* befestigt, welche bis nahe an die Glimmerplatte heranreicht. Auf derselben ruhen die Kohlenstifte *ii'* (Durchmesser 0,8 cm), welche mit den Schrauben *kk'*, die in den kleinen Messingbügeln *ll'* stecken, auf die Fiberplatte festgedrückt werden

1) Wien, Wied. Ann. 36. p. 834. 1889.
2) H. v. Helmholtz, Crelles Journal Bd. 57. 1860.
3) Berliner, Electrotech. Zeitschrift 8. p. 375. 1887.
4) Mix und Genest, Electrotech. Zeitschrift 8. p. 245. 1887.
5) Vgl. Inaug.-Diss. p. 13—23.

können. Die Schrauben drücken nicht direct auf die Kohlen, sondern auf kleine Kupferbleche, die wie Sättel auf den Kohlen liegen. Auf den festen Kohlen *ii'* ruht der lose Kohlenstift *m*, der gegen die kleinen auf die Glimmerplatte geklebten Gummistreifen *nn* lehnt. Das Heben und Senken der Fiberplatte mit den Kohlen wird bewerkstelligt durch die Schraube *o*, die in dem an *a'* befestigten Messingstreifen *p* beweglich ist. Die Schraube *o* drückt gegen eine kleine Glasplatte *q*, die an der

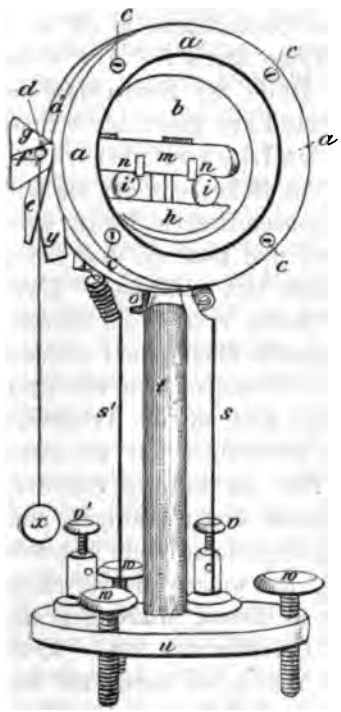


Fig. 1.

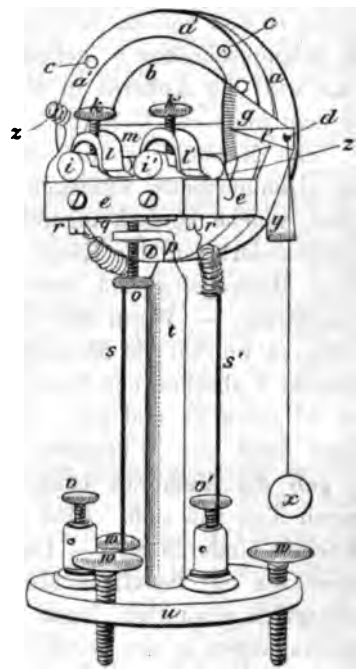


Fig. 2.

unteren Seite der Fiberplatte angeklebt ist. Schraubt man *o* herauf, so dreht sich der Bügel mit der Vulcanitplatte um *dd'*, schraubt man *o* herunter, so drücken die Federn *z* die Platte auf die Schraube herunter. Die Grösse des Drehungswinkels ist an dem Zeiger *f* auf der Kreistheilung *g* abzulesen. Die Lage der Zapfen *dd'* und damit die Drehungsaxe des beweglichen Theiles ist so gewählt, dass bei jedem beliebigen

Drehungswinkel die Lage der losen Kohle zur Membran unverändert bleibt. — In die Vulcanitplatte sind von unten die Schrauben rr' eingeschraubt und zwar so, dass r mit dem einen Messingbügel l, r' mit dem anderen l' in leitender Verbindung stehen. Zwei dünne Drahtspiralen führen zu den Kupferdrähten ss', die parallel dem Ständer t laufen und in den auf dem Fusse u isolirt angebrachten Klemmschrauben vv' endigen. Der in v zugeleitete Strom wird also durch den Kupferdraht s zur Schraube r, durch den Bügel l, die Schraube k in die feste Kohle i fliessen, an der Contactstelle in die lose Kohle m und von da in analoger Weise durch i' l' k' r' s' in die Klemmschraube v' gehen. Mit Hülfe der Stellschrauben www wird der Apparat in die verticale Lage gebracht, welche an dem über der Theilung y hängenden Lote x zu erkennen ist.

Die Messingringe aa' sind auf der Seite, mit der sie auf der Glimmerplatte aufliegen, mit concentrischen Rillen versehen, welche konisch angeordnet sind und zwar so, dass beim Aufeinanderlegen der Ringe die Rillen sich schliessen. Zwischen Messingring und Membran befindet sich je ein dünner Gummiring. — Wenn eine Glimmerplatte eingespannt werden sollte, so wurden die Messingringe, die übrigens sich von dem Ständer t abschrauben lassen, längere Zeit auf die Temperatur 0^0 gebracht und dann erst die Schrauben fest gezogen; stand dann das Mikrophon kurze Zeit im warmen Zimmer, so gab die Membran beim Anschlagen einen kräftigen und reinen Ton von sich. Eine solche Aufspannung hielt mehrere Wochen hindurch an. — Die Töne, auf welche die verschiedenen von mir benutzten Membrane in diesem Mikrophon am kräftigsten resonirten, lagen in den Grenzen von 1047—1245 Schwingungen in der Secunde. Das Mikrophon wurde auf ein Messingtischchen gesetzt von fast gleicher Grösse wie der Fuss des Mikrophons. Dieses Tischchen befand sich in einem Röhrenstativ, das beliebig verkürzt und verlängert werden konnte, sodass das Mikrophon an jede beliebige Stelle leicht gebracht werden konnte.

Ich habe auch das hier beschriebene Mikrophon zu Sprechversuchen benutzt und, wie vorauszusehen war, wurde eine sehr bedeutende Empfindlichkeit constatirt. Wurde in einer Entfernung von 5—6 m vom Mikrophon mit starker, doch nicht

erlauter Stimme gesprochen, so konnte in einem fernen Tele-
on jedes Wort deutlich gehört werden. Sehr empfindlich ist
ner das Mikrophon gegen äussere Erschütterungen.

Das beschriebene Mikrophon erfüllt die Forderungen, die
ı zu stellen hatte: es hatte eine möglichst compendiöse
ırm, sodass es nicht selbst den Schallwellen zu Reflexionen
ılass gab, da seine Dimensionen möglichst klein im Ver-
ltniss zur Wellenlänge der benutzten Töne: ferner hatte es
nstanten Widerstand, d. h. es konnte frei herumgetragen
rden und lieferte stets an gleicher Stelle des Zimmers
ıiche Stromstärken. — Diese Eigenschaft mangelte allen
deren untersuchten Mikrophonen, und gerade das zum
rechen vorzüglichste, das Berliner'sche, zeigte die gröss-
ı Inconstanzen, auch bei unveränderter Stellung. — Zur
ıobachtung der Widerstandsänderung benutzte ich ein Kugel-
lvanometer und zwar mit folgender Schaltung. In einem Zweige
ıer Wheatstone'schen Drahtcombination befand sich das Mi-
ɔphon, in dem 2. ein Rheostat, in den beiden letzten zwei nahezu
ıiche Widerstände von ca. 50 S.-E. Das Galvanometer wurde
eine Verzweigung der Brücke gebracht. War das Mikrophon
Ruhe, so wurde der Widerstand so abgeglichen, dass die
ücke stromlos war, jede Widerstandsänderung im Mikro-
on liess Strom durch die Brücke fliessen. Mit Hülfe einer
nschaltung konnte schliesslich an Stelle des Mikrophons ein
eiter Rheostat in den betreffenden Zweig gebracht werden,
d somit auch der wirkliche Widerstand des Mikrophons
messen werden. Als Batterie wurden stets 4 Daniell'sche
ɔcher gewählt, deren Strom jetzt nicht in seiner ganzen
ärke das Mikrophon durchfloss, sondern nur nach Ab-
ıwächung durch eine Verzweigung von 100 S.-E. — Da es
ɔhtig war, zugleich mit der Dynamometerbeobachtung den
iderstand zu beobachten, wurde die Scala des Galvanometers
ɔmittelst eines Prismas in das Dynamometerfernrohr hinein-
enkt und zwar so, dass sie über der Dynamometerscala
ɜehen wurde. — Das Bild, welches man jetzt von den Wider-
ndsverhältnissen bekommt, ist ein sehr klares. Die perio-
chen Widerstandsänderungen haben, als zu rasch in ent-
gengesetzter Richtung aufeinander folgend, keinen Einfluss
: die Nadel, wohl aber alle anderen zufälligen und störenden

Aenderungen. So wurde stets das Hughes'sche Phänomen, das Oberbeck seiner Methode zu Grunde legte, wahrgenommen, eine Abnahme des Widerstandes beim Beginn der Erregung. Hiervon ist zu scheiden das allmähliche Sinken des Widerstandes auf ein Minimum. Während das erste Phänomen ausnahmelos bei jeder Beobachtung sich zeigt, tritt das letztere nur am Anfange einer jeden Beobachtungsreihe auf, bis nach einiger Zeit das Minimum erreicht ist. War dieses einmal eingetreten, so musste während des Blasens der Pfeife die Galvanometerscala in Ruhe bleiben, wenn anders die Dynamometerbeobachtung brauchbar sein sollte. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde so regulirt, dass Schwankungen, welche zu kleine Amplituden hatten, als dass sie im Dynamometer merkliche Ströme hätten induciren können, gar nicht mehr wahrgenommen wurden, dass also nur die störenden beobachtet werden konnten. — Als günstigste Kohlensorte stellte sich die künstliche Kohle heraus, wie man sie zu electrischen Lampen verwendet, mit einem Durchmesser von 0,8 cm. — Ich habe die Kohlenstifte mit verschieden feinem Schmirgelpapier behandelt und gefunden, je rauher die Oberfläche, desto lauter und unreiner der Ton im Telephon, desto grösser die Inconstanz des Widerstandes, je glatter die Oberfläche, desto constanter und unempfindlicher das Instrument. Wurde die Kohle polirt, so wirkte das Mikrophon gar nicht, der Widerstand wurde unendlich gross. Wesentlich ist auch die völlige Gleichmässigkeit der Oberfläche. Auch ist es von Uebel zu viel Kohlenstaub nach dem Abschmirgeln auf den Kohlen zu lassen, da sonst die lose Kohle sich in den Staub einlagert und schwer beweglich wird. Als das zweckmässigste Verfahren hat sich schliesslich das folgende herausgestellt. Es wurde an der Drehbank die Kohle mit feinem Schmirgelpapier (Nr. 1) behandelt und dann der sich bildende Staub mit weicher Estampe auch an der Drehbank über die ganze Oberfläche vertheilt, so dass dieselbe ein gleichmässig mattes Aussehen bekam. — Die Empfindlichkeit des Mikrophons ist wohl am besten dadurch charakterisirt, dass ich in einer Entfernung von ca. 15 m von der Tonquelle noch deutlich Maxima und Minima nachweisen konnte. Die Empfindlichkeit variirte mit variirenden Tonhöhen; jedoch

muss bei den diesbezüglichen Untersuchungen mit Vorsicht verfahren werden. Wenn nämlich das Mikrophon an einer bestimmten Stelle auf einen Ton *c* einen grossen Dynomometerausschlag zeigte, auf den Ton *cis* aber einen geringen, so konnte dieser Unterschied auch davon herrühren, dass das Mikrophon für *c* wohl in einem Maximum sich befand, für *cis* jedoch nicht mehr. Deshalb kann man eigentlich nur in den Maximis gleicher Ordnung solche Vergleichungen anstellen. Dass aber ein verschiedenes Verhalten gegenüber verschiedenen Tonhöhen stattfindet, ist leicht verständlich, da doch die Glimmermembran einen bestimmten Eigenton haben wird, auf den sie am leichtesten anspricht und bei dem sie die einfachste Schwingungsform annimmt. Um diesen Ton zu finden, wurde das Mikrophon in der Nähe der Pfeife horizontal befestigt und feiner Korkstaub auf die Glimmerplatte gestreut. Es wurde dann eine Tonhöhe ausfindig gemacht, bei der die Staubbewegung am lebhaftesten und die Staubfigur ein radiales Schwingen ergab. Geringe Aenderungen der Tonhöhe, die das Ohr nicht mehr empfand, machten sich in dem Verhalten des Staubes sofort bemerkbar. Deshalb war es eben so wichtig, einen constanten Ton zu erhalten.

4. Der Gang einer Beobachtung ist der folgende: Zuerst wird das Mikrophon in wagrechter Stellung an einem Stativ befestigt und vermittelst der Korkstaubfigur die Pfeife genau auf den Eigenton der Membran eingestellt. Diese Bestimmung hat man nur am Anfang einer Reihe von Beobachtungen auszuführen, wenn nicht grössere Temperaturschwankungen inzwischen eintreten. — Dann wird das Mikrophon an die zu untersuchende Stelle gebracht, vertical gestellt, und dem Kohlenlager die passende Neigung zur Horizontalen gegeben. Dieser Neigungswinkel muss — einmal empirisch als der günstigste gefunden — bei allen Beobachtungen der gleiche bleiben. Bei dem beschriebenen Mikrophon fand ich ihn zu ca. 2^0. Während die Pfeife tönt, klopft man mit einem Stäbchen leise gegen die lose Kohle; dieser Eingriff bewirkt einmal, dass die Kohle leichter in Schwingungen geräth und ist besonders an Orten schwacher Bewegung nothwendig; sodann aber verursacht er das schnelle Sinken des Contactwiderstandes auf das später constant bleibende Minimum. Dann schliesst man den primären

Stromkreis, schaltet das Telephon in den secundären Kreis, um zu erkennen, ob der Batteriestrom nicht zu stark ist, was sich durch Auftreten der Verbrennungsgeräusche anzeigt, und überzeugt sich am Stande der Galvanometerscala, ob das Mikrophon normalen mittleren Widerstand hat. Ist der Widerstand zu gross oder zu klein, so kann man geringe Differenzen durch einen leisen Druck auf die lose Kohle ausgleichen, ist der Widerstand auffallend gross, so sind die Contactstellen verbrannt und man muss die Kohlen drehen oder verschieben. Verbrennungsstellen markiren sich auch dem blossen Auge durch das Auftreten kleiner tief schwarzer Punkte. Ist die Kohle schon allseitig verbrannt, so muss man sie durch neue, nach den obigen Angaben hergestellte, ersetzen. Ist dann der mittlere Widerstand regulirt, so kann man den secundären Stromkreis, der das Dynamometer enthält, schliessen. Der auf der Scala des Dynamometers abgelesene Werth ist aber nur brauchbar, wenn während der Beobachtung die Scala des Galvanometers sich gar nicht oder nur ganz langsam wenige Millimeter bewegt hat.

Ich habe mit Hülfe des Mikrophons die Lage der Maxima und Minima im Beobachtungszimmer untersucht. Eine genauere Angabe ist insofern überflüssig, als ihre Vertheilung durch die Form des Zimmers und die zufällige Stellung der reflectirenden Körper in ihm bedingt ist und das Ergebniss deshalb kein allgemeineres Interesse hat. Ich theile daher, um eine Anschauung von der Anwendbarkeit der dargelegten Methode zu geben, nur eine kurze Beobachtungsreihe mit.

In der Richtung des Hauptschallstrahles wurde das Mikrophon von einem als Nullpunkt gewählten Maximum von der Pfeife fort verschoben und die Maximal- und Minimalausschläge notirt. Es wurden an jeder Stelle je drei Beobachtungen gemacht und zwar nach jeder einzelnen Beobachtung das Mikrophon fortgenommen und dann wiederum an die alte Stelle gesetzt. Der mittlere Widerstand lag nahe an 12 S.-E. Die Wellenlänge betrug 30 cm.

d = Abstand vom Nullpunkt in cm	Dynamometerausschlag in Scalth.	Galvanometerscala
0	165	ruhig
	165	„
	165	„
15	75	ruhig
	115	etwas Bewegung
	120	
30	205	etw. Beweg.
	200	ruhig
	195	„
45	4	ruhig
	6	„
	5	„
60	310	etw. Beweg.
	370	ruhig
	370	„
75	3	ruhig
	4	„
	6	etw. Beweg.
90	40	etw. Beweg.
	30	ruhig
	30	„
105	5	ruhig
	5	„
	5	„
120	150	ruhig
	140	„
	150	„
135	7	ruhig
	9	„

Die beobachteten Stellen liegen alle in einer Ebene; so erklärt sich auch, dass an der Stelle $d = 90$ cm kein besonderes Maximum herrscht. In solchen Fällen fand sich wenige cm über oder unter der Beobachtungsstelle das fehlende Maximum. Häufig wird auch ein secundäres Minimum mit einem primären Maximum zusammenfallen und somit der geringere Ausschlag an einer Maximumstelle sich erklären lassen.

Ich habe versucht, empirisch den Zusammenhang zwischen Tonintensität und Dynamometerausschlag aufzufinden, und wenn auch die bisherigen Versuche keine befriedigenden Resultate ergaben, so möchte ich doch kurz den Gedankengang der Methode angeben, weil ich glaube, dass sie bei gewissen Modificationen der betreffenden Versuche sich als fruchtbar erweisen werde.

Bringt man nämlich das Mikrophon unter den Recipienten einer Luftpumpe und variirt in ihm den Luftdruck, so lässt sich theoretisch leicht verfolgen, in welcher Weise die Aenderung der Tonintensität mit der des Luftdruckes zusammenhängt, wenn in der Nähe des Recipienten ein constanter Ton geblasen wird.

Nach Rayleigh[1]) ist die Intensität des Schalles definirt durch:

1) Rayleigh, Theorie d. Schalles 2. §. 245. 1880.

1) $$J = \tfrac{1}{2}\varrho a\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 A^2$$

wo ϱ die Dichtigkeit des Mediums
a die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in demselben,
λ die Wellenlänge des betreffenden Tones,
A seine Amplitude.

Ich betrachte die hier vorkommenden Grössen als Functionen des Druckes. Nun ist bekanntlich a und λ vom Druck unabhängig; ich kann also setzen:

$$J = c' . \varrho . A^2$$

oder da:

$$\varrho = \varrho_0 \frac{p}{760}$$

2) $$J = c . p . A^2 .$$

Es ist nun zu ermitteln in wiefern A durch eine Aenderung von p beeinflusst wird. Es sei das Geschwindigkeitspotential einer einfachen Welle, die auf ein zweites Medium unter dem Winkel ϑ trifft[1]):

$$\varphi = A\cos\frac{2\pi}{\lambda}\left\{x\cos\vartheta + y\sin\vartheta + at\right\}$$

wo $x\cos\vartheta + y\sin\vartheta = \text{Const}$ die Richtung der Wellenebene gibt; es wird dann die in das zweite Medium gebrochene Welle dargestellt durch:

$$\varphi_1 = \frac{2A}{\frac{\varrho_1}{\varrho} + \frac{\operatorname{cotan}\vartheta_1}{\operatorname{cotan}\vartheta}} \cos\frac{2\pi}{\lambda_1}\left\{x\cos\vartheta_1 + y\sin\vartheta_1 + a_1 t\right\}$$

φ ist zugleich der Ausdruck für die Welle unter dem Recipienten, wenn in ihm der äussere Luftdruck p herrscht; φ_1 gelte dann für den Luftdruck p_1. Es wird dann $a = a_1$, $\lambda = \lambda_1$ und, da die Welle ungebrochen in dünnere Luft eintritt, $\vartheta = \vartheta_1$. Die Amplitude der Welle im verdünnten Raum ist dann:

$$A_1 = \frac{2\varrho}{\varrho + \varrho_1} A = \frac{2p}{p + p_1} A$$

daraus folgt analog 2)

3) $$J_1 = c . p_1 \left(\frac{2p}{p + p_1}\right)^2 A^2$$

---

1) l. c. §. 270. A. Green, On the reflexion and refraction of sound. Cambridge transactions Vol. 6. 1838.

wobei die Constanten in den Ausdrücken 2) und 3) die nämlichen sind. Es ergibt sich:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{(p + p_1)^2}{4 p p_1}.$$

Wird also die Intensität des Tones unter dem Recipienten bei einer gewissen festen Stellung der Pfeife vor demselben bei $p = p_1$ zur Einheit gewählt, so kann man die Scala des Dynamometers auf diese Weise in Schallintensitäten calibriren. Die mir zur Verfügung stehenden constanten Töne erwiesen sich aber zu diesem Zwecke als zu schwach. Wurde nämlich das Mikrophon unter den Recipienten gesetzt, so dämpfte die dicke Glasglocke den Schall so sehr, dass das Dynamometer keinen Ausschlag mehr anzeigte. Im Telephon konnte der Ton noch wahrgenommen werden und es war, wenn der Recipient evacuirt wurde, auch eine Abnahme der Tonintensität deutlich wahrnehmbar. Das Mikrophon wurde übrigens, um directe Schallleitung zu verhindern, auf dicke Gummistücke gesetzt und die Zuleitungsdrähte wurden möglichst dünn gewählt. Bei Anwendung der Siemenstrompete erhielt ich nur einen Ausschlag bis zu 2 cm; wenn man aber bedenkt, dass der Ton dieser Trompete unharmonisch zum Eigenton der Mikrophonmembran war, so wird wohl zu erwarten sein, dass, wenn man den richtigen Ton constant mit grosser Stärke blasen lässt, die erwähnte Calibrirung auf diese Weise möglich sein wird.

Um die Dynamometerscala in Ampère zu calibriren, wurde der Reductionsfactor einer Tangentenbussole electrolytisch ausgewerthet. Man kann das Bellatische Instrument der Wirkung des Erdmagnetismus wegen nicht für constante Ströme benutzen, sondern muss es mit Hülfe eines zweiten Dynamometers anderer Construction calibriren. Das Kohlrausch'sche Instrument lässt sich übrigens, wie ein Versuch mich belehrte, auch nicht ohne ein anderes auswerthen. Denn da die Zuleitung zur beweglichen Rolle durch Schwefelsäure geführt wird, tritt bei durchgeschicktem constanten Strom Polarisation ein. Mittelst des Weber'schen Dynamometers fand ich dann den Ampèrewerth eines Scalentheils zu $4 . 10^{-7}$ oder in absolutem Maasse

$$1 \text{ Sclt.} = 4 . 10^{-8} \text{ cm}^{1/2} \text{ g}^{1/2} \text{ sec}^{-1}.$$

Nach einer Angabe von Bosscha[1]) genügen alternirende Ströme von der Stärke $7{,}7 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}^{1/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$, um im Telephon einen deutlichen Ton zu erzeugen. Diese Bestimmung scheint aber für die neueren Telephone, besonders das Siemenssche Hufeisentelephon nicht zu gelten, denn ich konnte noch im Telephon einen Ton vernehmen, der das Dynamometer nicht mehr ablenkte, der also höchstens einen Strom von der Grössenordnung 10^{-9} erregt haben kann; wahrscheinlich lassen aber noch viel schwächere Ströme das Telephon ansprechen. — Liess ich den für das Mikrophon gewählten Ton auf das Telephon wirken, wenn die Telephonplatte ca. 2 cm vom Pfeifenende entfernt war, so erhielt ich Ströme von der Ordnung $10^{-6}\,\mathrm{cm}^{1/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$, während im Mikrophon unter gleichen Bedingungen Ströme von der Ordnung 10^{-3} nachzuweisen waren. — War die Pfeife nur 20 cm vom Telephon entfernt, so waren die Ströme schon nicht mehr nachweisbar, also jedenfalls $< 10^{-8}$, während das Mikrophon in Maximis, die 5 m entfernt lagen, noch Ströme bis zu 10^{-5} inducirte. Der Strom, der durch Anblasen der Siemenstrompete mit Klöppel im Telephon erzeugt wird, ist von gleicher Grössenordnung, wie der stärkste Mikrophonton, der durch die bedeutend schwächere Holzpfeife hervorgerufen wird, nämlich $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{1/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Diese starken Ströme wurden stets mittelst Verzweigung gemessen.

Zum Schluss sei es mir gestattet Herrn Prof. Pape für das Interesse und die Anregung, die mir im Laufe der vorliegenden Untersuchungen durch ihn zu theil wurden, auch an dieser Stelle meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Physik. Inst. der Univ., Königsberg i. Pr., Ende Mai 1890.

---

1) Bosscha, Arch. Néerland. **13**. p. 250. 1878. Beibl. **2**. p. 513. 1878.

IX. *Ueber die durch Zerstäuben der Kathode erhaltenen Metallschichten; von J. Mooser.*

Einleitung.

Das Zerstäubungsphänomen der Kathode gehört zu den interessanten Erscheinungen, welche bei electrischen Entladungen in stark verdünnten Gasen sich darbieten. Die einschlagenden experimentellen Untersuchungen einer grossen Anzahl von Physikern haben bewiesen, dass das Wesen der Crookes'schen „strahlenden Materie" mit ihrer motorischen Kraft, ihrer Richtungsänderung unter dem Einfluss von Magneten, ihrer spectralen Erscheinung u. s. w. zur Hauptsache darin besteht, dass die an der Oberfläche der negativen Elektrode gelegenen elektrisch erregten Molecüle sich von ihr lostrennen und in den umgebenden Raum geschleudert werden. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht völlig aufgeklärt; dass aber die Abgabe occludirten Gases dieselbe wesentlich beeinflusst, geht aus den Untersuchungen von A. Berliner[1]) hervor.

Dieses Zerstäuben oder Verdampfen der Kathode ist zuerst von Wright[2]) zu einem technischen Zwecke verwendet worden. Er liess eine Glasplatte bestäuben und erhielt auf diese Weise einen Metallspiegel.

Vor einigen Jahren haben A. Kundt[3]) und B. Dessau[4]) die nähern Bedingungen für gutes Zerstäuben verschiedener Electrodensubstanzen aufgesucht.

Kundt[5]) zeigte die krystallinische Natur der durch Zerstäuben erhaltenen Metallschichten, indem er an ihnen Doppelbrechung nachwies; er fand, dass die aus magnetischen Substanzen hergestellten Schichten ein grosses optisches Drehungs-

1) A. Berliner, Wied. Ann. **33.** p. 289. 1888.
2) Wright, Sillim. Journ. **13.** p. 49 und **14.** p. 169. 1877.
3) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.
4) B. Dessau, Wied. Ann. **29.** p. 353. 1886.
5) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886; **27.** p. 191. 1886; **34.** p. 469. 1888.

vermögen besitzen und es ist ihm auch gelungen mit ihrer Hülfe Brechungsexponenten von Metallen zu ermitteln.

Behufs quantitativer Bestimmungen dieser Grössen ist aber die Kenntniss der räumlichen Vertheilung der die Schicht bildenden Metallmolecüle unumgänglich nothwendig. Zu diesem Zwecke hat O. Wiener [1]) Dickebestimmungen an verschiedenen Stellen der Schicht ausgeführt. Die angewandte Methode basirte auf der Messung von Wellenlängen von Lichtstrahlen, welche durch Interferenz ausgelöscht werden.

Auf den Vorschlag meines hochverehrten Lehrers Hrn. Prof. Dr. A. Kleiner habe ich versucht die geometrische Vertheilung der durch Zerstäuben erhaltenen Metallmasse mit Hülfe von Widerstandsmessungen an derselben zu studiren. Diese Methode, welche sich für diesen nächsten Zweck als sehr geeignet herausstellte, hat sich auch überaus fruchtbar erwiesen zur Ermittlung verschiedener Eigenschaften der zerstäubten Substanz.

I. Herstellung der Metallschichten und allgemeine Beobachtungen über die Art und Weise des Zerstäubens.

In Bezug auf die Herstellung der Metallschichten kann ich mich kurz fassen, da dieselbe in den im Eingang erwähnten Schriften ausführlich angegeben ist.

Der Apparat, welcher mir hierzu diente, besteht aus einem trichterförmigen Glasgefäss A (Fig. 1), das bei C erweitert ist, um mittelst Quecksilberverschluss die luftdichte Verbindung des Trichters mit der Glasröhre B herzustellen. In das untere Ende der Glasröhre ist eine der Electroden in Drahtform eingeschmolzen. Der Trichter wird auf eine dicke Glasplatte D gesetzt. Diese trägt einen Ring E, der wieder zur luftdichten Abschliessung mittelst Quecksilber dient. Die Platte wird von einem Röhrensystem getragen, das ein verkürztes Quecksilbermanometer enthält und bei G auf eine Quecksilberluftpumpe gesetzt werden kann. Diese, nach Art der bei der Fabrikation von Glühlampen benutzten, ganz aus Glas construirte Pumpe lässt sich sehr bequem handhaben und erlaubt unter Anwen-

1) O. Wiener, Wied. Ann. **31**. p. 629. 1887.

dung passender Vorsichtsmaassregeln mit Leichtigkeit den Gasdruck auf Bruchtheile eines mm zu erniedrigen. Durch die mit dem Hahn *H* versehene Röhre können beliebige Gase in den abgeschlossenen Raum eingeführt werden. Bei *F* ist die zweite Electrode eingeschmolzen. Die zu bestäubende kreisrunde Platte *J* aus Spiegelglas ruht auf kurzen Glasröhrchen.

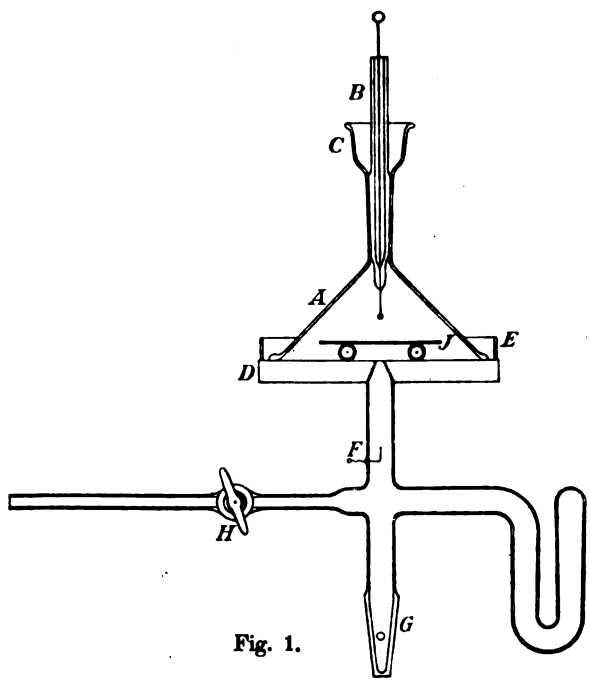


Fig. 1.

Für einige Zerstäubungsversuche wurde statt des Trichters eine lange, oben verschlossene Glasröhre auf die Platte *D* gesetzt.

Ist der Recipient bis auf wenige mm Gasdruck evacuirt, so bringt man die Electrodenenden so in Verbindung mit den Polen eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates, dass die obere Electrode zur Kathode wird. Diese zerstäubt nun während des Durchgangs der Electricität ihre Substanz und ein Theil davon lagert sich auf der Glasplatte ab, dort eine Metallschicht bildend, die senkrecht unter der Electrodenspitze am dicksten

und mit der Entfernung von der Mitte sichtbar immer dünner wird. Geht die Zerstäubung in atmosphärischer Luft vor sich, so werden die von der Kathode abgerissenen Molecüle sofort oxydirt und die Metallschicht zeigt intensive farbige Ringe, ähnlich den auf electrolytischem Wege unter geeigneten Umständen erhaltenen Nobili'schen Ringen. Die Oxydation wird aber, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch bedeutend reducirt, wenn die Entladung in Wasserstoff oder Stickstoff vor sich geht. In diesem Falle sind die noch auftretenden Ringe wahrscheinlich Newton'sche, also gebildet durch Interferenz der an der vordern und hintern Fläche der Metallschicht reflectirten Lichtstrahlen.

Wenn wir nun auf einige Erscheinungen bei der Zerstäubung näher eintreten wollen, so werden wir leicht durch wenige Versuche constatiren können, dass die Gestalt und Ausbreitung des die Kathode umgebenden sogenannten Glimmlichts in innigem Zusammenhang steht mit der räumlichen Ausbreitung der abgestossenen Molecüle und mit der Intensität des Zerstäubens. Wie das Glimmlicht die drahtförmige Kathode vollständig umgibt, so findet auch Verdampfung nach allen Seiten derselben statt.

Wählen wir aber statt einer kurzen, eine im Vergleich zur Distanz der Electrodenspitzen lange drahtförmige Kathode, welche in das eine Ende einer Glasröhre eingeschmolzen ist, so wird nicht mehr die anscheinend cylindrische Gestalt des Glimmlichts, wie sie bei kurzer Electrode beobachtet wird, auftreten. In diesem Fall erfüllt das Glimmlicht einen Raum, der von einer kegelähnlichen Fläche um den Draht eingehüllt und gegen die Anode zu von einer Kugelfläche begrenzt ist. Die Höhe dieses Lichtkegels, dessen Spitze irgendwo in der Axe des zerstäubenden Drahtes liegt, ist bedingt durch den Gasdruck und die Intensität des electrischen Stromes. Je grösser das Potential in einem Punkte der Kathode ist, um so grösser ist auch der Durchmesser des ihn umhüllenden Glimmlichts. In der That wächst auch die Intensität des Zerstäubens mit der Ausbreitung des Glimmlichts. Um dies nachzuweisen, lassen wir die Kathode eine cylindrische Glasröhre bestäuben, welche so in den zu evacuirenden Raum gebracht wird, dass der Draht mit ihrer geometrischen Axe

zusammenfällt. Wir werden dann leicht erkennen, dass die Dicke der auf der Innenseite der Glasröhre sich ablagernden Metallschicht gegenüber der Spitze der Kathode am stärksten ist und abnimmt bis zu den Stellen, welche der Spitze des Lichtkegels gegenüber liegen. Die Untersuchung in Bezug auf die Vertheilung der Molecüle der so erhaltenen Metallschicht würde uns wieder eine neue Quelle eröffnen für das Studium des Zerstäubungsvorganges.

Weitere Versuche zeigen, dass die räumliche Ausbreitung des Zerstäubungsproduktes von der Form der Kathode abhängig ist. Versehen wir die Spitze derselben mit einer kleinen Metallkugel, so ist auch das Glimmlicht, das von ihr ausgestrahlt wird, kugelförmig begrenzt und es ist höchst wahrscheinlich, dass die Molecüle senkrecht zur Oberfläche, längs der Radien dieser Kugelfläche fortgeschleudert werden. Wir hätten dann eine einfach definirbare Ausbreitung der zerstäubten Substanz mit dem Mittelpunkt der Kugel als Zerstäubungscentrum. Die Annahme einer solchen Vertheilung ist aber gerechtfertigt, — auch auf Grund theoretischer Betrachtung über die Gestalt der Niveauflächen — wenn der Radius des Kügelchens verschwindend klein ist gegenüber seiner Distanz von der Anode.

Eine nicht ganz geschlossene Hohlkugel, welche die kugelförmige Kathode als Mittelpunkt enthält, wird daher auf ihrer innern Fläche von einer Metallschicht überdeckt, welche in allen Punkten dieselbe Dicke hat. Dies bestätigte sich an einer Zerstäubung, welche in einer, mit einem kleinen Ansatzröhrchen versehenen Glaskugel vor sich ging. Aus der in allen Punkten gleichen Durchsichtigkeit dieser Schicht war auf überall gleiche Dicke derselben zu schliessen.

Die meisten der von mir auf ihre geometrische Vertheilung untersuchten Metallschichten sind erhalten worden durch Zerstäuben einer Kugelelectrode aus Platin. Das an die drahtförmige Kathode angesteckte Kügelchen wurde auf der Drehbank hergestellt und hatte einen Durchmesser von 3 mm. Wichtig ist, dass seine Oberfläche in Bezug auf metallische Reinheit fehlerfrei sei. Die Zerstäubung ging in Wasserstoff von etwa 1 mm Druck vor sich. Der dem Entwicklungsapparat entströmende Wasserstoff hatte, zum Zwecke seines Trocknens,

eine mit Calciumstücken gefüllte Glasröhre und eine Säule von concentrirter Schwefelsäure zu durchlaufen. Der Recipient wurde mehrmals abwechselnd mit Gas gefüllt und ausgepumpt. Diese Operationen allein reichen aber nicht hin allen Sauerstoff zu entfernen; ein grosser Theil des Restes wird noch bei der Zerstäubung auf Kosten rein metallischer Schichten verzehrt. Es ist daher empfehlenswerth, vor der definitiven Bestäubung der Glasplatte, die electrischen Entladungen einige Minuten lang in umgekehrtem Sinne vorsichgehen zu lassen, d. h. so, dass das Kügelchen zur positiven Electrode wird.

II. Die räumliche Vertheilung des Zerstäubungsproductes.

In diesem Abschnitt soll die geometrische Vertheilung der zerstäubten Substanz auf einer Ebene näher untersucht werden. Zur Erreichung dieses Zieles führen zwei ganz verschiedene Wege. Wir können erstens nach dem Vorgang von O. Wiener direct die Dicke der Schicht in verschiedenen Distanzen von ihrem Mittelpunkt bestimmen. Zweitens können wir aber auch Anfangs rein theoretisch verfahren, indem wir den Berechnungen eine Hypothese über die räumliche Ausbreitung des Zerstäubungsproduktes zu Grunde legen und dann durch das Experiment die nöthigen Zahlenwerthe ermitteln. Wir haben diese letztere Bestimmungsweise eingeschlagen und uns durch folgende Ueberlegungen leiten lassen.

a) Theoretischer Theil.

Unter Voraussetzung einer zerstäubenden Kugelelectrode, an deren Oberfläche das Potential constant ist, sind sämmtliche Potentialniveauflächen sphärisch. Weicht die Kathode von dieser Form ab, so werden immerhin die Niveauflächen mit wachsender Distanz die Kugelgestalt anstreben. Wir dürfen nun annehmen, dass die Richtung der Bewegung der frei werdenden Kathodentheilchen diejenige der aus der Potentialniveaufläche austretenden Kraftlinien ist. Diese Richtung, welche bekanntlich zu den Niveauflächen senkrecht steht, werden sie, insofern keine äusseren Ursachen den Vorgang beeinflussen, beibehalten vermöge der ihnen innewohnenden Inertie. Machen wir aber diese Hypothese einer vom Centrum der Kugelschale

ausgehenden radialen materiellen Strahlung, welche Annahme die im vorigen Abschnitt angeführten Versuche zur Genüge als richtig bestätigen, so wird es ein leichtes sein, die uns gestellte Aufgabe zu lösen.

Angenommen die Kugelelectrode befinde sich im Abstand h (Fig. 2) über einer Ebene und zerstäube in der Zeiteinheit die Masse c, also in der Zeit t die Masse $c.t$, dann erhält die Flächeneinheit der um den Mittelpunkt der Kathode beschriebenen Kugelfläche vom Radius ϱ in der Zeit t die Masse:

$$\frac{ct}{4\pi\varrho^2}.$$

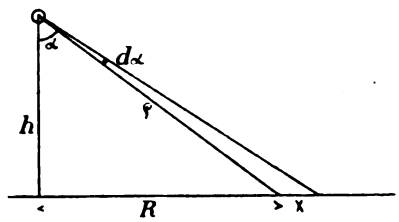


Fig. 2.

Das Element der Kugelzone vom Radius ϱ hat den Inhalt $2\pi\varrho^2 \sin\alpha d\alpha$. Durch diese Fläche strömt die Masse:

$$\frac{ct}{4\pi\varrho^2} 2\pi\varrho^2 \sin\alpha d\alpha$$

und vertheilt sich auf eine Ringfläche, deren Inhalt unter Voraussetzung kleiner Breite:

$$2\pi R x, \text{ wo } x = \frac{\varrho d\alpha}{\cos\alpha}.$$

Somit ist, wenn δ_R die Dicke der Schicht im Abstand R vom Mittelpunkt und Δ die Dichte der zerstäubten Substanz bedeuten:

$$\frac{ct}{4\pi} 2\pi \sin\alpha d\alpha = 2\pi R\varrho \frac{d\alpha}{\cos\alpha} \cdot \delta_R \cdot \Delta,$$

woraus:
$$\delta_R = \frac{ct}{4\pi\Delta} \frac{\sin\alpha . \cos\alpha}{R . \varrho};$$

oder:
$$\delta_R = \frac{ct}{4\pi\Delta} \frac{h}{\varrho^3} = \frac{ct}{4\pi\Delta} \frac{h}{\sqrt{(R^2+h^2)^3}}.$$

Das Maximum der Dicke tritt im Mittelpunkt der Schicht ein und ist:

$$\delta_0 = \frac{ct}{4\pi\Delta h^2},$$

weshalb auch geschrieben werden kann:

$$\delta_R = \delta_0 \frac{h^3}{\sqrt{(R^2+h^2)^3}}.$$

Ein zur bestäubten Ebene senkrechter, durch den Mittelpunkt der Metallschicht gehender, ebener Querschnitt hat daher eine äussere Begrenzung, die durch folgende Curve dargestellt wird:

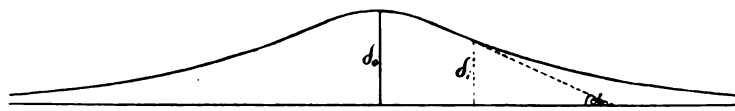


Fig. 3.

Die Dicke der Schicht nimmt von der Stelle, welche die kürzeste Entfernung von dem Zerstäubungspunkte hat mit zunehmendem Radius erst langsam, dann immer rascher ab bis zu dem Kreise, der die Inflexionspunkte enthält. Von da an wird die Abnahme der Dicke immer geringer, sie nähert sich asymptotisch dem Werth Null, der für ein unendlich grosses R eintritt.

Für die Anwendung dieser Metallschichten zu optischen Untersuchungen spielt der die Inflexionspunkte enthaltende Kreis eine wichtige Rolle. Er besitzt den Radius $R_i = h/2$ und die Dicke der Schicht in dieser Entfernung vom Mittelpunkt ist:

$$\delta_i = \sqrt{(\tfrac{4}{5})^5} \cdot \delta_0 .$$

Die Inflexionstangenten schneiden die Ebene in einem Kreise vom Radius $= 4h/3$ und ihre Neigung bestimmt sich aus:

$$tg\,\alpha = \frac{3}{2}\left(\frac{4}{5}\right)^{5/2}\frac{\delta_0}{h} .$$

Dieser grösste Werth des Neigungswinkels wird bewirken, dass allfällige Newton'sche Ringe in der Nähe des Kreises der Inflexionspunkte am dichtesten aufeinander folgen, sowohl im durchgehenden als im reflectirten Lichte. Zur Bestimmung der Brechungsexponenten von Metallen wird man am vortheilhaftesten den Lichtstrahl an der Stelle eines Inflexionspunktes einfallen lassen, da dort der brechende Winkel verhältnissmässig leicht und genau berechnet werden kann.

Zu obigen Anwendungen der Schichten kann man auch das Zerstäubungsprodukt einer Drahtelectrode auf einer zu derselben parallelen Glasfläche auffangen. Ein Durchschnitt dieser Doppelprisma ähnlichen Schicht, senkrecht zur Draht-

richtung wird eine Gestalt besitzen, welche aus der hierfür geltenden Formel:

$$\delta_R = \frac{mt}{2\pi\Delta}\frac{h}{\sqrt{R^2+h^2}} = \delta_0\frac{h^2}{\sqrt{R^2+h^2}}$$

zu bestimmen ist. m bedeutet die in der Zeiteinheit von der Längeneinheit des Drahtes zerstäubte Masse.

b) Experimenteller Theil.

Obwohl aus den Dickebestimmungen von O. Wiener die grösste Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der hier gegebenen Theorie hervorgeht, so wollen wir sie dennoch prüfen und zwar nach einer anderen, vielleicht genauern Methode, nämlich mit Hülfe von Widerstandsmessungen an den Metallschichten.

Denken wir uns einen Theil der Schicht abgegrenzt durch concentrische, auf der bestäubten Ebene senkrecht stehende Cylinderflächen, in deren Axe das Centrum der Schicht liegt, so ist die Fläche q eines cylindrischen Querschnittes vom Radius R:

$$q = 2\pi R\delta_R = \frac{cthR}{2\Delta\sqrt{(R^2+h^2)^3}}.$$

Bedeutet ω den specifischen Widerstand der zerstäubten Substanz, so ist der Leitungswiderstand $W_{1,2}$ zwischen concentrischen Cylinderflächen der Radien R_1 und R_2:

$$W_{1,2} = \int_{R_1}^{R_2}\frac{\omega\,dR}{q} = \int_{R_1}^{R_2}\frac{2\Delta\omega}{cth}\frac{\sqrt{(R^2+h^2)^3}}{R}dR.$$

Wird der Ausdruck $2\Delta\omega/cth$ als constant vorausgesetzt, so wird:

$$W_{1,2} = \frac{2\Delta\omega}{cth}\left[\frac{4h^3+R_2^3}{3}\sqrt{R_2^2+h^2} - \frac{4h^3+R_1^3}{3}\sqrt{R_1^2+h^2} + h^3 ln\left(\frac{R_2 h+\sqrt{R_1^2+h^2}}{R_1 h+\sqrt{R_2^2+h^2}}\right)\right].$$

Beachtet man, dass

$$\frac{cth}{\Delta} = 4\pi\sqrt{(R^2+h^2)^3}\,.\,\delta_R,$$

so lässt sich die Schichtendicke in der Entfernung R vom Centrum in der Form ausdrücken:

$$\delta_R = \frac{\omega}{2\pi W_{1,2}\sqrt{(R^2+h^2)^3}}\left[\frac{4h^2+R_2^2}{3}\sqrt{R_2^2+h^2}\right.$$
$$\left. - \frac{4h^2+R_1^2}{3}\sqrt{R_1^2+h^2} + h^3 ln\left(\frac{R_2}{R_1}\frac{h+\sqrt{R_1^2+h^2}}{h+\sqrt{R_2^2+h^2}}\right)\right]$$

und speciell für $R = 0$ wird die maximale Dicke:

$$\delta_0 = \frac{\omega}{2\pi h^3 W_{1,2}}\left[\frac{4h^2+R_2^2}{3}\sqrt{R_2^2+h^2} - \frac{4h^2+R_1^2}{3}\sqrt{R_1^2+h^2}\right.$$
$$\left. + h^3 ln\left(\frac{R_2}{R_1}\frac{h+\sqrt{R_1^2+h^2}}{h+\sqrt{R_2^2+h^2}}\right)\right].$$

Hieraus ist ersichtlich, dass unter Voraussetzung der Kenntniss des specifischen Widerstandes der zerstäubten Substanz die Dickebestimmung mit Hülfe einer einzigen Widerstandsmessung ausgeführt werden kann.

Ist δ_0 bekannt, so berechnet sich die von der Kugelelectrode in der Zeiteinheit zerstäubte Masse nach der Formel:

$$c = \frac{4\pi\Delta h^2}{t}\delta_0.$$

Da im Quotienten zweier Widerstände von Schichten verschiedener Ausdehnung verhältnissmässig leicht messbare Grössen auftreten, so werden wir ihn benutzen, um unsere Annahme über die geometrische Vertheilung der Metallmasse auf einer Ebene auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Bedeutet $W_{m,n}$ den Widerstand der Schicht zwischen den Radien R_m und R_n, $W_{s,t}$ denjenigen zwischen den Halbmessern R_s und R_t, so soll theoretisch die Gleichung existiren:

$$\frac{W_{m,n}}{W_{s,t}} = \frac{\frac{4h^2+R_n^2}{3}\sqrt{R_n^2+h^2} - \frac{4h^2+R_m^2}{3}\sqrt{R_m^2+h^2}}{\frac{4h^2+R_t^2}{3}\sqrt{R_t^2+h^2} - \frac{4h^2+R_s^2}{3}\sqrt{R_s^2+h^2}}$$
$$\frac{+ h^3 ln\left(\frac{R_n}{R_m}\frac{h+\sqrt{R_m^2+h^2}}{h+\sqrt{R_n^2+h^2}}\right)}{+ h^3 ln\left(\frac{R_t}{R_s}\frac{h+\sqrt{R_s^2+h^2}}{h+\sqrt{R_t^2+h^2}}\right)}.$$

Im Vorausgehenden haben wir die Dichte und den specifischen Widerstand nicht als Funktion der Entfernung vom

Mittelpunkt der Schicht vorausgesetzt und wollen nun an diese Annahme folgende vorläufige Betrachtungen knüpfen.

Was die Dichte der zerstäubten Substanz anbelangt, so wird sie ohne Zweifel an denjenigen Stellen der Schicht constant sein, wo wir eine grössere Dicke als die moleculare antreffen, wo also die Kathodentheilchen schon in solcher Zahl aufgefallen sind, dass sie sich übereinander lagern müssen. Hingegen wird in der Ebene ein Kreis existiren, dessen Radius von der Intensität und Dauer der Zerstäubung abhängt, ausserhalb welchem die Molecüle so spärlich vertheilt sind, dass sie keine cohärente Masse bilden. Ausserhalb dieses Kreises finden unsere Widerstandsbestimmungen naturgemäss keine Anwendung.

Haben wir es mit metallisch reinen Schichten zu thun, so ist nicht einzusehen, dass der specifische Widerstand eine Funktion des Radius R wäre, so lange R innerhalb der cohärenten Schicht bleibt. Anders wird es sich aber wahrscheinlich bei oxydirten Schichten verhalten. Die auf der zu bestäubenden Ebene sich ablagernden Kathodentheilchen haben, je nach ihrer Entfernung von der Mitte der Schicht, verschieden lange Wege durch das sie oxydirende Medium durchlaufen, wesshalb der specifische Widerstand mit wachsendem Radius zunehmen muss, weil, wie in einem spätern Abschnitt gezeigt wird, der specifische Widerstand für oxydirte Metallschichten viel mal grösser ist, als für rein metallische Schichten. Da ferner das Quantum von Sauerstoff im Recipienten während der Dauer der Zerstäubung beständig abnehmen muss, so ist einer gesetzmässigen Abhängigkeit zwischen specifischem Widerstand und Entfernung von der Mitte der Schicht nur äusserst schwierig rechnerisch beizukommen. Unsere Messungen sind aber an möglichst reinen Schichten vorgenommen worden, wo wir den specifischen Widerstand als constant voraussetzen durften.

III. Widerstandsmessungen an Metallschichten.

Das Princip, nach welchem Widerstandsbestimmungen an den Metallschichten auszuführen sind um die Vertheilung der Substanz zu ermitteln, geht aus der im vorigen Abschnitt

entwickelten Theorie hervor. Dort wurde der Widerstand einer durch Zerstäuben erhaltenen Metallmasse von ringförmiger Basisfläche berechnet unter der Voraussetzung, dass das Centrum der Ringfläche mit demjenigen Punkte der Schicht zusammenfalle, über welchem die Dicke der zerstäubten Substanz die grösste ist. Es wird somit unsere Aufgabe sein, ringflächige Contacte mit der Schicht herzustellen und diesen einen electrischen Strom zuzuführen.

Es hat sich gezeigt, dass wohl kaum bessere Contacte zu bewerkstelligen sind, als solche, welche das Quecksilber liefert. Dieses Metall verbindet sich rasch mit dem zerstäubten Platin zu einem Amalgam, das den Strom ohne erheblichen Widerstand der Metallschicht zuführt. Unter diesen Umständen dürfen wir annehmen, dass die Stromfäden, aus der Zerstäubungsschicht austretend, direct nach den nächstliegenden Contactstellen abbiegen. Der Apparat, der zur Herstellung der Contacte construirt wurde, ist in Fig. 4. skizzirt. In einer Holzplatte *A*, die von zwei auf einem Brett *B* befestigten Pfosten *C* getragen wird, sind mehrere 1,5 bis 2 mm breite und 2 bis 3 mm tiefe concentrische Rinnen ausgedreht. Jede Rinne communicirt mit einem am untern Ende der Platte eingekitteten Glasröhrchen. Letzteres ist durch einen Kautschukschlauch mit einem Röhrchen verbunden, das in dem Holzrahmen *D* in verticaler Richtung verschiebbar ist.

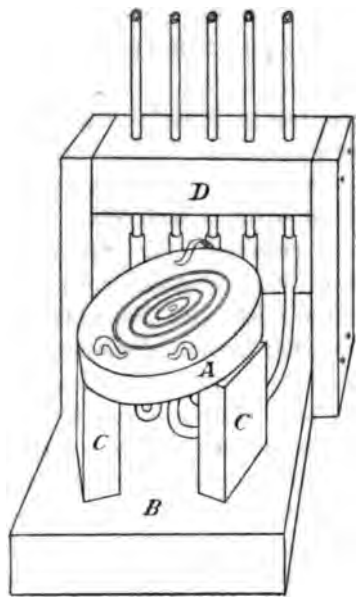


Fig. 4.

Die Glasplatte wird so auf die Holzplatte gelegt, dass die bestäubte Schicht dieser zugekehrt ist. Daselbst wird sie mittelst Metallfedern festgehalten. Um eine Beschädigung der Schicht durch Berührung mit dem Holz zu verhindern, sind die erhabenen Ringflächen so abgedreht, dass zwischen ihnen und

der Glasplatte noch ein Zwischenraum von etwa 0,2 mm übrig bleibt, somit die Glasplatte nur auf derjenigen Holzfläche aufliegt, welche ausserhalb der Rinne von grösstem Radius sich befindet. Durch die vertical stehenden Glasröhrchen wird den Rinnen reines Quecksilber zugeführt. Das Quantum des Quecksilbers wird so gross genommen, dass bei einem gewissen Stande der Röhren die Rinnen vollständig ausgefüllt werden und das Quecksilber gegen die Metallschicht drückt, ohne von einer Rinne in eine benachbarte überfliessen zu können. Dieser Apparat wird in einen Zweig der Wheatstone'schen Brücke eingeschaltet. Der electrische Strom wird den Contactflächen durch Drähte, die in das Quecksilber der Glasröhrchen tauchen, zugeleitet. Zuerst ist der kreisflächige Contact mit der Mitte der Schicht herzustellen durch Aufziehen des entsprechenden Röhrchens, dann ist die Rinne von grösstem Radius mit Quecksilber zu füllen und der Widerstand der so abgegrenzten Metallschicht zu messen. Hierauf füllt man die zweitäusserste Rinne, macht wieder eine Widerstandsbestimmung und fährt so fort, bis alle Contacte hergestellt sind.

Indem wir zuerst den Contact mit der Mitte und dem äussersten Ringe bilden, wird ein gewisses Luftquantum abgesperrt. Durch die Füllung der zwischenliegenden Quecksilberrinnen wird diese Luft immer mehr zusammengepresst und ist im Stande das Quecksilber der schon gebildeten und zur Messung benutzten Contacte zurückzustossen. Es muss daher am Apparat durch Luftcanälchen dafür gesorgt werden, dass die Luft zwischen den Ringen mit der äussern Atmosphäre communiciren kann.

Die Radien der Contactringe werden am besten erst bestimmt, nachdem sämmtliche Widerstandsmessungen gemacht sind. Die vom Quecksilber berührt gewesenen Schichten zeigen sich nämlich auch bei abgenommener Platte deutlich sichtbar und scharf begrenzt. Zum Zwecke dieser Messungen diente ein mit Faden versehenes Mikroskop, das auf einem Maassstab verschiebbar war. Damit konnten die Durchmesser sowohl der äussern als der innern Peripherien der Contactflächen mit grosser Genauigkeit ermittelt werden.

Wir wollen im Folgenden die Resultate von Widerstandsbestimmungen an einigen Schichten zerstäubten Platins mit-

theilen. Mit Rücksicht auf die Art und Weise der Messung führen wir folgende Bezeichnungen ein:

Es sei ${}_iR_n$ der Radius der innern, ${}_aR_n$ derjenige der äussern Pheripherie der durch Quecksilbercontact gebildeten $n$ten Ringfläche. Ferner bedeute allgemein $W_{m,n}$ den Leitungswiderstand der Metallschicht begrenzt von der äussern Peripherie des $m$ten und dem innern Umfang des $n$ten Quecksilberringes.

Die Widerstände sind in Ohm, die Längenmaasse in Centimeter angegeben. Der Abstand h wird am einfachsten vor dem definitiven Aufsetzen des Trichters gemessen. Hierzu wird man etwa eine Schicht von Glasplättchen auf die zu bestäubende Ebene legen und die Dicken der einzelnen Plättchen so wählen, das ihre Summe gleich der Entfernung des Mittelpunktes der Kugelkathode von der Glasfläche ist.

Mit Hülfe der Grössen W, R und h lässt sich die im Frühern pag. 648 für das Widerstandsverhältniss gegebene Formel ausrechnen.

Vier Platinschichten ergaben nachstehende Werthe:

Platte I.

h	Radien.	Gemessene Widerstände.	Verhältniss gemessener Widerstände.	Berechnetes Widerstandsverhältniss.	Abweichung in Proc. des theoretischen Verhältnisses.
0,74	$R_1 = 0{,}065$	$W_{1,2} = 5{,}809$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,3}} = 0{,}512$	0,557	8,0
	${}_iR_2 = 0{,}312$	$W_{1,3} = 11{,}312$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,4}} = 0{,}301$	0,299	0,7
	${}_aR_2 = 0{,}427$	$W_{1,4} = 18{,}868$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,5}} = 0{,}173$	0,178	2,8
	${}_iR_3 = 0{,}737$	$W_{1,5} = 33{,}487$	$\frac{W_{1,2}}{W_{2,3}} = 1{,}499$	1,524	1,6
	${}_aR_3 = 0{,}885$	$W_{2,3} = 3{,}875$	$\frac{W_{1,2}}{W_{3,4}} = 0{,}906$	0,927	2,2
	${}_iR_4 = 1{,}245$	$W_{3,4} = 6{,}411$	$\frac{W_{1,2}}{W_{4,5}} = 0{,}618$	0,629	1,8
	${}_aR_4 = 1{,}415$	$W_{4,5} = 9{,}399$	$\frac{W_{2,3}}{W_{3,4}} = 0{,}604$	0,608	0,6
	${}_iR_5 = 1{,}740$		$\frac{W_{2,3}}{W_{4,5}} = 0{,}412$	0,413	0,2
			$\frac{W_{3,4}}{W_{4,5}} = 0{,}682$	0,679	0,4

Platte II.

h	Radien.	Gemessene Widerstände.	Verhältniss gemessener Widerstände.	Berechnetes Widerstandsverhältniss.	Abweichung in Proc. des theoretischen Verhältnisses.
,02	$R_1 = 0{,}065$	$W_{1,2} = 7{,}502$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,3}} = 0{,}591$	0,566	4,4
	${}_iR_2 = 0{,}310$	$W_{1,3} = 12{,}678$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,4}} = 0{,}392$	0,381	2,8
	${}_aR_2 = 0{,}445$	$W_{1,4} = 19{,}102$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,5}} = 0{,}269$	0,263	2,2
	${}_iR_3 = 0{,}752$	$W_{1,5} = 27{,}895$	$\frac{W_{1,3}}{W_{2,3}} = 1{,}999$	2,008	0,4
	${}_aR_3 = 0{,}900$	$W_{2,3} = 3{,}756$	$\frac{W_{1,3}}{W_{3,4}} = 1{,}737$	1,615	7,5
	${}_iR_4 = 1{,}252$	$W_{3,4} = 4{,}318$	$\frac{W_{1,3}}{W_{4,5}} = 1{,}314$	1,315	0,1
	${}_aR_4 = 1{,}450$	$W_{4,5} = 5{,}708$	$\frac{W_{2,3}}{W_{3,4}} = 0{,}869$	0,804	8,0
	${}_iR_5 = 1{,}757$		$\frac{W_{2,3}}{W_{4,5}} = 0{,}658$	0,654	0,6
			$\frac{W_{3,4}}{W_{4,5}} = 0{,}756$	0,814	7,1

Platte III.

h	Radien.	Gemessene Widerstände.	Verhältniss gemessener Widerstände.	Berechnetes Widerstandsverhältniss.	Abweichung in Proc. des theoretischen Verhältnisses.
,74	$R_1 = 0{,}082$	$W_{1,2} = 5{,}045$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,3}} = 0{,}466$	0,462	0,9
	${}_iR_2 = 0{,}290$	$W_{1,3} = 10{,}817$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,4}} = 0{,}253$	0,256	1,2
	${}_aR_2 = 0{,}445$	$W_{1,4} = 19{,}902$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,5}} = 0{,}142$	0,146	2,7
	${}_iR_3 = 0{,}725$	$W_{1,5} = 35{,}480$	$\frac{W_{1,3}}{W_{2,3}} = 1{,}385$	1,365	1,4
	${}_aR_3 = 0{,}905$	$W_{2,3} = 3{,}642$	$\frac{W_{1,3}}{W_{3,4}} = 0{,}826$	0,829	0,4
	${}_iR_4 = 1{,}230$	$W_{3,4} = 6{,}091$	$\frac{W_{1,3}}{W_{4,5}} = 0{,}485$	0,492	1,4
	${}_aR_4 = 1{,}420$	$W_{4,5} = 10{,}408$	$\frac{W_{2,3}}{W_{3,4}} = 0{,}595$	0,606	1,8
	${}_iR_5 = 1{,}755$		$\frac{W_{2,3}}{W_{4,5}} = 0{,}349$	0,360	3,0
			$\frac{W_{3,4}}{W_{4,5}} = 0{,}585$	0,594	1,5

Platte IV.

h	Radien.	Gemessene Widerstände.	Verhältniss gemessener Widerstände.	Berechnetes Widerstandsverhältniss.	Abweichung in Proc. des theoretischen Verhältnisses.
0,92	$R_1 = 0{,}075$	$W_{1,2} = 5{,}331$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,3}} = 0{,}516$	0,515	0,2
	${}_iR_2 = 0{,}310$	$W_{1,3} = 10{,}330$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,4}} = 0{,}336$	0,335	0,3
	${}_aR_2 = 0{,}430$	$W_{1,4} = 15{,}859$	$\frac{W_{1,2}}{W_{1,5}} = 0{,}207$	0,219	5,4
	${}_iR_3 = 0{,}742$	$W_{1,5} = 25{,}766$	$\frac{W_{1,2}}{W_{2,3}} = 1{,}536$	1,496	2,6
	${}_aR_3 = 0{,}920$	$W_{2,3} = 3{,}469$	$\frac{W_{1,3}}{W_{3,4}} = 1{,}337$	1,323	1,1
	${}_iR_4 = 1{,}251$	$W_{3,4} = 3{,}988$	$\frac{W_{1,2}}{W_{4,5}} = 0{,}879$	0,957	8,2
	${}_aR_4 = 1{,}445$	$W_{4,5} = 6{,}062$	$\frac{W_{2,3}}{W_{3,4}} = 0{,}869$	0,884	1,7
	${}_iR_5 = 1{,}755$		$\frac{W_{2,3}}{W_{4,5}} = 0{,}572$	0,639	9,7
			$\frac{W_{3,4}}{W_{4,5}} = 0{,}658$	0,723	8,9

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten Widerstandsverhältnissen und denjenigen, welche aus dem Experiment sich ergeben ist, wie am besten aus den in Procenten des theoretisch bestimmten Wiederstandsverhältnisses angegebenen Abweichungen erkannt werden kann, keine besonders gute zu nennen. Währenddem die Abweichungen in einigen Fällen unter 1 Proc. liegen, steigen sie in andern auf nahe 10 Proc. an. Von den vielen Schichten, an welchen Widerstandsbestimmungen vorgenommen wurden, stimmten die hier angeführten vier mit den Rechnungen am besten überein. Bei manchen der übrigen stiegen die Abweichungen auf 20 und mehr Procent an. Trotz dieser Differenzen darf man doch nicht den Schluss ziehen, dass der Massenvertheilung in der Schicht eine wesentlich andere Gesetzmässigkeit zu Grunde liege, als diejenige, welche wir angenommen, vielmehr muss man die Ursache der Abweichungen in verschiedenen, voneinander unabhängigen Fehlerquellen suchen, welche theils in der Schicht selbst liegen, theils den Messungen entspringen.

Was die letztere Gattung von Fehlerquellen anbelangt, so erkennt man aus den Tabellen, dass geringe Aenderungen in R und h schon grosse Differenzen in den theoretischen Widerstandsverhältnissen nach sich ziehen. Während die Radien nur um zehntel Millimeter variiren, ändert sich das Verhältniss in einem Fall um über 20 Proc. Kleine Unsicherheiten in der Bestimmung der linearen Grössen R und h können also schon grosse Abweichungen in den genannten Verhältnissen veranlassen. Ferner erinnere man sich, dass in der theoretischen Widerstandsbestimmung der Mittelpunkt der Schicht mit dem Centrum des Ringsystems der Quecksilbercontacte zusammenfallend vorausgesetzt wird. Obwohl nun die zu den Messungen verwendeten Metallschichten immer einige schwache Farbenringe zeigten, welche das Centriren erleichterten, so darf man doch nicht annehmen, dass obige Forderung mit mathematischer Genauigkeit realisirt war. Die Grösse der durch einen Centrirungsfehler hervorgerufenen Abweichungen zwischen den gemessenen und den theoretisch bestimmten Widerständen ist abhängig von den zu den Ringschichten gehörigen innern und äussern Radien. Setzen wir, der leichtern Ueberlegung wegen, voraus, wir hätten es nur mit sehr schmalen Ringschichten zu thun, so wird man erkennen, dass kleine Centrirungsfehler für sehr enge, sowie für sehr weite Ringe und ebenso für Ringe ganz in der Nähe des Kreises der Inflexionspunkte minimale Abweichungen veranlassen, dass hingegen maximale Differenzen auftreten müssen für Ringschichten, welche in den Zonen stärkster Krümmung der Metalloberfläche liegen. Demgemäss sollten in unsern Beispielen die gemessenen Widerstände $W_{1,2}$ und $W_{4,5}$ nicht erheblich abweichen von den theoretischen, hingegen könnten die Widerstände $W_{1,3}$ und $W_{3,4}$ mit grössern Fehlern behaftet sein. In der That lässt sich der Einfluss eines Centrirungsfehlers bei allen vier Schichten mehr oder weniger gut nachweisen, er ist aber meistens verwischt durch Fehler, welche in den Metallschichten selbst zu suchen sind. Es darf kaum erwartet werden, dass die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche so vollkommen homogen sei, dass von jedem Flächenelement aus gleichviel Substanz zerstäubt werde. Ist also die diesbezüglich in der Theorie gemachte Annahme nicht erfüllt, so werden auch die Schichten nicht überall dieselbe Gesetz-

mässigkeit in der Dickeabnahme mit wachsendem Radius zeigen; es werden Stellen mit mangelhafter Bestäubung auftreten, welche eine Abweichung des gemessenen von dem theoretisch bestimmten Widerstande bedingen. Durch solche Unregelmässigkeiten in der Bestäubung lassen sich nun die grossen Unterschiede in den Widerstandsquotienten erklären, welche bei manchen Platten zum Vorschein gekommen sind. Ferner ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass die Oxydationsverhältnisse, welche die Grösse des specifischen Widerstandes in hohem Maasse beeinflussen, nicht durch die ganze Schicht die gleichen sind.

Da es unmöglich ist, alle die oben genannten Fehlerquellen zu eliminiren, so werden die gemessenen Widerstände nie genau übereinstimmen können mit denen, welche Schichten von der von uns theoretisch bestimmten Gestalt zukommen. Berücksichtigen wir diesen Umstand, so wird es denn doch höchst wahrscheinlich, dass die entwickelte Theorie über die räumliche Ausbreitung der zerstäubten Substanz den Thatsachen entspricht.

An dieser Stelle wollen wir noch einer bei den nach der beschriebenen Methode gemachten Widerstandsmessungen allgemein auftretenden Erscheinung Erwähnung thun.

Wir haben als Contactmittel Quecksilber gewählt, weil es mit den Schichten rasch eine metallische Verbindung eingeht; allein es hat den Nachtheil, dass es sich in der dünnen Metallschicht seitlich immer mehr ausbreitet, indem es das Metall verzehrt, um mit ihm ein Amalgam zu bilden. Ein Tropfen Quecksilber auf eine durch Zerstäuben erhaltene Goldschicht gebracht, breitet sich ziemlich rasch über eine Fläche aus, deren Grösse von der Masse des Quecksilbertropfens abhängt. Diese Vergrösserung der Contactfläche tritt u. A. auch bei Silber-, Palladium- und Platinschichten auf, allerdings in weit geringerem Maasse als bei Goldschichten. Die Breite einer durch die Quecksilbercontacte abgegrenzten ringförmigen Metallschicht nimmt also mit wachsender Zeit ab, indem sich der innere Umfang vergrössert, der äussere verkleinert und zwar um so mehr, je grösser der Druck ist, mit dem das Quecksilber gegen die Schicht presst. Dies bedingt eine Abnahme des Widerstandes von annähernd asymptotischem Verlauf. Die Grösse dieser Aenderung kann bedeutend reducirt

werden, wenn man dafür sorgt, dass der Ueberdruck des Quecksilbers an der Schicht klein wird.

Infolge dieser, allerdings sehr langsam fortschreitenden Amalgamation, die schliesslich einen Grenzwerth erhält, werden auch die Widerstände einem Minimum zustreben und es ist angezeigt den Zeitpunkt seines Eintritts abzuwarten und dann die Ausmessung der Contactringe direct nach den Widerstandsbestimmungen vorzunehmen.

IV. Der specifische Widerstand zerstäubter Substanz.

Wie die Erfahrung lehrt, vermehrt die Oxydation den Leitungswiderstand eines Metalls in ganz erheblichem Maasse, desshalb lässt sich auch vermuthen, dass der specifische Widerstand zerstäubten Metalls grösser ist, als derjenige des nicht zerstäubten, indem die von der Kathode abgestossenen Molecüle beim Durchgang durch das nicht ganz sauerstofffreie Gas eine mehr oder weniger starke Oxydation erleiden. Nach A. Schuster[1]) ist es sogar unmöglich, durch Zerstäuben vollkommen reine Metalle zu erhalten, da die Molecüle selbst der einfachen Gase unter dem Einfluss des electrischen Stromes in Atome zerfallen. Eine Kupferschicht, unter gleichen Bedingungen hergestellt wie eine Platinschicht und von ungefähr gleicher Durchsichtigkeit, zeigte zwischen denselben Contactringen einen viel grössern Widerstand als letztere, obgleich im festen, nicht zerstäubten Zustand Kupfer besser leitet als Platin.

Die Bestimmung des specifischen Widerstandes zerstäubter Substanz erfordert eine Volumausmessung. Um diese möglichst einfach zu gestalten wollen wir das Zerstäubungsprodukt nicht auf einer Ebene, sondern auf einer Kugelfläche auffangen, da nach den Auseinandersetzungen auf p. 643 die Dicke einer so erhaltenen Schicht in allen Punkten constant ist, wenn die Zerstäubung vom Centrum der Kugelfläche ausgeht. Die Wägung der zu bestäubenden Kugelschale vor und nach der Bestäubung und ihre Flächenausmessung werden dann, normale Dicke vorausgesetzt, die nöthigen Daten liefern zur angenäherten Berechnung der Schichtendicke. Eine an der Schicht ausgeführte Widerstandsmessung wird schliesslich

1) A. Schuster, Proc. of the Royal Society of London 37. p. 317. 1884.

auf den specifischen Widerstand führen. Bedeutet m das Gewicht der auf der Fläche f abgelagerten Substanz vom specifischen Gewicht Δ, so ist die Dicke δ der Schicht:

$$\delta = \frac{m}{f \cdot \Delta}.$$

Zum Zwecke der Berechnung der Leitungsfähigkeit der sphärischen Metallschicht denken wir uns letztere in unendlich schmale zonenförmige Schichten der Dicke δ zerlegt. Erscheint dann die Breite einer solchen Zone vom Mittelpunkt der Kugel des Radius r aus gesehen unter dem Winkel $d\alpha$, so ist mit Hülfe der in nebenstehender Figur eingetragenen Bezeichnungen das Differential des Widerstandes:

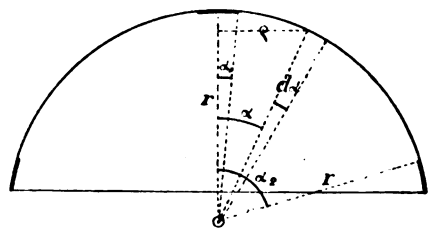


Fig. 5.

$$dW = \omega \cdot \frac{r \cdot d\alpha}{2\pi\varrho \cdot \delta}$$

wo unter ω, wie früher, der specifische Widerstand verstanden ist.

Da nun $\varrho = r \sin\alpha$, so ergibt sich der Widerstand der Schicht zwischen concentrischen Kreislinien deren Radien unter den Winkeln α_1 und α_2 gesehen werden zu:

$$W = \frac{\omega}{2\pi\delta}\int_{\alpha_1}^{\alpha_2}\frac{d\alpha}{\sin\alpha} = \frac{\omega}{2\pi\delta}\, ln\left(\frac{tg\frac{\alpha_2}{2}}{tg\frac{\alpha_1}{2}}\right)$$

woraus:

$$\omega = \frac{2\pi\delta \cdot W}{ln\left(tg\frac{\alpha_2}{2} \Big/ tg\frac{\alpha_1}{2}\right)}.$$

Zur Messung des Widerstandes sphärischer Schichten wurde ein dem früher beschriebenen ähnlicher Apparat benutzt, welcher erlaubte einen kreisflächigen Quecksilbercontact mit der Mitte und einen ringförmigen mit den äussern Partien der Metallschicht herzustellen. Die zu bestäubende Fläche einer sphärischen Glasschale vom Radius 1,1 cm hatte einen Inhalt von 6,3108 qcm.

Die Resultate der Widerstandsmessungen an sphärischen Platinschichten bestätigten die Vermuthung, dass der specifische Widerstand des zerstäubten Platins grösser ist als derjenige

des nicht zerstäubten und dass im allgemeinen die Leitungsfähigkeit rasch abnimmt mit sich vermehrender Oxydation der Schicht. Von meinen diesbezüglichen Bestimmungen will ich hier 3 Beispiele anführen, von denen zwei die extremsten Werthe für den specifischen Widerstand zerstäubten Platins geben, die ich gefunden.

1) Die Platinkugel, im geometrischen Mittelpunkt der Glasschale zerstäubend, gab in der Zeit von $^1/_2$ Stunde an letztere eine Masse von $0{,}0_3 24$ g ab. Nehmen wir das specifische Gewicht des zerstäubten Platins zu 21,5 an, also demjenigen des nicht zerstäubten Platins gleich, so berechnet sich die Dicke dieser Schicht zu $0{,}0_5 176$ cm. Es war grosse Sorgfalt darauf verwendet worden, dass der Recipient möglichst reinen Wasserstoff enthielt. Die Schicht schien metallisch rein zu sein, im durchgehenden Lichte bräunlich und wie aus der in allen Punkten gleichen Durchsichtigkeit zu schliessen war, überall gleich dick. Der Widerstand zwischen den Quecksilbercontacten, für welche

$$\alpha_1 = 7^0\ 48{,}8' \quad \alpha_2 = 68^0\ 54{,}4'$$

war, wurde gefunden zu 35,690 Ohm. Aus diesen Angaben berechnet sich der specifische Widerstand, im absoluten Maass, zu:

$$\omega = 171\,144\ \text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}.$$

Matthiessen fand den specifischen Widerstand des gewöhnlichen, festen Platins 0,1548 mal so gross als denjenigen des Quecksilbers. Letzterer ist 944 00 $\text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}$. Für gewöhnliches Platin wäre also der specifische Widerstand = 14 961 $\text{cm}^2\,\text{sec}^{-1}$ Nach obigen Angaben wäre somit der specifische Widerstand von zerstäubtem Platin **11,3** mal grösser, als derjenige des nicht zerstäubten.

2) Eine andere, auch in Wasserstoff hergestellte Schicht war $0{,}0_2 10$ g schwer, hatte einen Widerstand von 25,516 Ohm. Ferner war:

$$\alpha_1 = 2^0\ 36{,}2', \qquad \alpha_2 = 69^0\ 56{,}8'.$$

Daher $$\omega = 345\,630\ \text{cm}^2\,\text{sec}^{-1},$$

also **23,1** mal grösser als der specifische Widerstand des gewöhnlichen Platins.

3) Eine sehr stark oxydirte, in Luft hergestellte Platinschicht wog $0{,}0_2 20$ g, hatte für:

$$\alpha_1 = 3^0\ 55', \qquad \alpha_2 = 69^0\ 56{,}8'$$

einen Widerstand von 30,912 Ohm, somit einen specifischen von

$$\omega = 1\,231\,800\ \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$$

der 82,3 mal so gross ist als derjenige des gewöhnlichen Platins.

Da beim Zerstäubungsvorgang die Oxydation der Metallmolecüle nie vollständig aufzuheben ist, so fragt es sich, ob die obige Annahme betreffend die Dichte zulässig sei oder nicht. Obwohl die geringsten Beimengungen von Oxyd den specifischen Leitungswiderstand eines Metalls ganz erheblich zu ändern vermögen, so wird eine bedeutsame Veränderung des specifischen Widerstandes nicht nothwendig eine erhebliche Aenderung der Dichte nach sich ziehen. Diesbezügliche numerische Angaben sind mir nicht bekannt, hingegen spricht das metallische Aussehen der Schichten dafür, dass der weitaus wesentlichste Bestandtheil reines Metall ist. Das specifische Gewicht des zerstäubten Platins ist ohne Zweifel etwas kleiner als 21,5, wenn wir aber dennoch diese Zahl zur Berechnung der Dicke einführen, so begehen wir einen Fehler, der die Grössenordnung der Dicke nicht sehr beeinflusst.

Die nach der hier entwickelten Methode erhaltenen Werthe für den specifischen Widerstand liegen innerhalb so weiter Grenzen, dass wir uns genöthigt sehen, den specifischen Widerstand einer auf einer Ebene ausgebreiteten Metallschicht, deren Oxydationsverhältnisse unbekannt sind, deren Dicke wir aber bestimmen wollen, direct zu ermitteln. Hierzu benutzen wir die Formel:

$$W_{m,n} = \frac{2\,\Delta\,\omega}{c\,t\,h}\left[\frac{4h^2 + R_n^{\,2}}{3}\sqrt{R_n^{\,2} + h^2} - \frac{4h^2 + R_m^{\,2}}{3}\sqrt{R_m^{\,2} + h^2} + h^3\,ln\left(\frac{R_n}{R_m}\,\frac{h + \sqrt{R_m^{\,2} + h^2}}{h + \sqrt{R_n^{\,2} + h^2}}\right)\right]$$

in der wir in erster Linie die ganze Masse $c.t$, die von der Kathode überhaupt zerstäubt worden, ermitteln. Nehmen wir an, im Abstand h über dem Mittelpunkt einer Kreisfläche vom Radius R befinde sich das Centrum der zerstäubenden Kathodenkugel. Auf der Fläche lagere sich die Masse μ ab. Erscheint dann der Radius R vom Zerstäubungscentrum aus gesehen unter dem Winkel α, so ist die ganze von der Kugel zerstäubte Masse:

$$ct = \frac{\mu \cdot 180^0}{\alpha^0}.$$

Ist dann $W_{m,n}$ der Widerstand der Schicht zwischen den ringförmigen Contacten m und n, so kann ω aus obiger Formel leicht berechnet werden.

Bei einer ebenen Platinschicht, die unter ähnlichen Verhältnissen in Bezug auf Quantum und Qualität des Gases, sowie Electricitätsmenge, wie bei den vier Schichten, deren Widerstandsverhältnisse in den Tabellen angegeben wurden, hergestellt worden war, hatten wir folgende Werthe bekommen:

$$R = 2{,}3, \quad h = 0{,}8, \quad \alpha = 70^0\ 49', \quad \mu = 0{,}0_3 4, \quad ct = 0{,}0_3 99584.$$

$$W_{1,4} = 41{,}937 \times 10^9,$$

$$R_1 = 0{,}05, \quad R_4 = 1{,}25,$$

$$\omega = 275\,408.$$

Dieser Werth des specifischen Widerstandes ist 18,41 mal grösser als derjenige des gewöhnlichen Platins.

Da für ähnliche Oxydationsverhältnisse nach der ersten Methode für den specifischen Widerstand zerstäubten Platins Zahlen gefunden wurden, welche von der soeben berechneten nach oben und unten nicht weit abweichen, so leistet diese Uebereinstimmung einen Beweis für die Richtigkeit beider Bestimmungsarten. Letztere ist insofern einfacher als erstere, weil sie die sehr complicirte Volumbestimmung für ebene Schichten vollständig umgeht.

Zahlreiche Messungen haben dargethan, dass der specifische Widerstand zerstäubter Substanz keineswegs eine constante Grösse ist.

Meine diesbezüglichen Untersuchungen sind noch nicht so weit gediehen, dass ich die Ursache oder Ursachen der Variation des spec. Widerstandes mit voller Sicherheit erklärn könnte. Immerhin scheint aus denselben die Vermuthung berechtigt zu sein, dass die Widerstandsvariationen, wenigstens zum grössten Theil, von chemischen Veränderungen herrühren, denen die dünnen Metallschichten an der Luft ausgesetzt sind.

V. Dickebestimmung der Metallschichten.

Wir gehen nun dazu über, die für die maximale Dicke geltende Formel (p. 648) auf die vier in den Tabellen angeführten Platinschichten anzuwenden.

Als Werth des specifischen Widerstandes nehmen wir die Zahl 275 408, welche für eine Platinschicht gefunden wurde, die sich unter ähnlichen Verhältnissen gebildet hat, wie jene vier. Dann erhalten wir folgende Dicken:

I) $\delta_0 = \frac{275\,408}{2\pi \,.\, 0{,}405\,224 \,.\, 5{,}809 \,.\, 10^9} \,.\, 0{,}6879 = 0{,}0_4128 \text{ cm}$

II) $\delta_0 = \frac{275\,408}{2\pi \,.\, 1{,}0612 \,.\, 7{,}502 \,.\, 10^9} \,.\, 1{,}7315 = 0{,}0_595 \text{ cm}$

III) $\delta_0 = \frac{275\,408}{2\pi \,.\, 0{,}405\,224 \,.\, 5{,}045 \,.\, 10^9} \,.\, 0{,}5556 = 0{,}0_4119 \text{ cm}$

IV) $\delta_0 = \frac{275\,408}{2\pi \,.\, 0{,}7787 \,.\, 5{,}331 \,.\, 10^9} \,.\, 1{,}1683 = 0{,}0_4123 \text{ cm}.$

Ferner berechnen sich die Dicken der Schichten in den Inflexionspunkten zu

I) $\delta_i = 0{,}0_59165 \text{ cm}$ II) $\delta_i = 0{,}0_56822 \text{ cm}$
III) $\delta_i = 0{,}0_58524 \text{ cm}$ IV) $\delta_i = 0{,}0_58826 \text{ cm}$

Die Winkel, welche die Inflexionstangenten mit der Ebene bilden, sind:

I) $\alpha = 3{,}066''$ II) $\alpha = 1{,}756''$
III) $\alpha = 2{,}852''$ IV) $\alpha = 2{,}375''$.

Die Ermittlung der Dicke gibt über manche wichtige optische Eigenschaften dünner Metallschichten Auskunft. So ergab sich, dass eine Platinschicht in einer Dicke von $0{,}23 \times 10^{-6}$ cm nicht mehr gut reflectirte; ferner dass, wenn der Moleculardurchmesser von Platin annäherungsweise zu $0{,}01 \times 10^{-6}$ cm angenommen wird, bei Platte I über 1200 Molecüle übereinander lagen, welche, da die Schicht an jener Stelle immer noch schwach durchsichtig war, nicht genügten, um alles einfallende Licht zu absorbiren.

Die Fruchtbarkeit der in dieser Arbeit befolgten Methode zur Untersuchung der durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Metallschichten ist vollkommen nachgewiesen und an ihnen ausgeführte Widerstandsmessungen werden ohne Zweifel noch manche interessante Eigenschaften des Zerstäubungsproductes zu Tage fördern.

Die vorliegenden Untersuchungen sind im physikalischen Institut der Universität Zürich ausgeführt worden. Dem Leiter desselben, Herrn Prof. Dr. A. Kleiner spreche ich an dieser Stelle den wärmsten Dank aus für die von ihm ausgegangene Anregung zu dieser Arbeit und für die vielfache Unterstützung die er derselben angedeihen liess.

X. *Ueber das Absorptionsspectrum und über die Farbe des flüssigen Sauerstoffs;* *von K. Olszewski.*

(Aus dem Anzeiger der Acad. d. Wiss. in Krakau, Januar 1891; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In seiner früheren Arbeit[1]) fand der Verfasser vier Absorptionsbanden im Spectrum des flüssigen Sauerstoffes entsprechend den Wellenlängen 628, 577, 535 und 480. Liveing und Dewar[2]), welche später das Absorptionsspectrum des gasförmigen Sauerstoffes in einer langen Stahlröhre unter starkem Drucke beobachtet haben, fanden dieselben vier Absorptionen in dem sichtbaren Theile des Spectrums, ausserdem aber in äusserstem Roth zwei, den Fraunhofer'schen Linien *A* und *B* entsprechende Banden, welche auch von Egoroff und Janssen beobachtet worden sind. Ein zur Verflüssigung grösserer Quantitäten des Sauerstoffes neulich[3])

1) K. Olszewski, Wien. Ber. II. Abth. 15. p. 253. 1887.
2) Liveing u. Dewar, Phil. Mag. (5) 26. p. 286. 1888.
3) K. Olszewski, Bull. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie. 1890. p. 176.

vom Verfasser construirter Apparat erlaubte demselben, seine früheren Experimente zu wiederholen und das Absorptionsspectrum einer dickeren Schicht flüssigen Sauerstoffes im äussersten Roth genauer zu untersuchen.

Der flüssige Sauerstoff wurde in eine dünnwandige, unten zugeschmolzene und, zum Schutze gegen die äussere Erwärmung, in einen Satz von drei Bechergläsern dicht eingepasste Glasröhre aus dem Verflüssigungsapparate eingegossen. Die Dicke der Sauerstoffsäule betrug 30 mm, die Höhe etwa 50 mm. Der flüssige Sauerstoff erhielt sich in der genannten Glasröhre unter dem Atmosphärendruck und bei seiner Siedetemperatur ($-181{,}4^0$) in einer zur Ausführung des Versuches genügenden Menge, über eine halbe Stunde, wiewohl demselben eine bedeutende Wärmemenge zugeführt wurde, namentlich durch das mittelst einer Sammellinse concentrirte Drummond'sche Kalklicht, welches der Verfasser zur Darstellung des Absorptionsspectrums benutzte. Zur Untersuchung des Absorptionsspectrums wurde ein Universalspectroskop von Krüss, mit einem Rutherford'schen Prisma, angewendet. Die Versuche ergaben ausser den vier bereits früher beobachteten Absorptionen noch ein fünftes, der Fraunhofer'schen Linie *A* entsprechendes, verwaschenes Band, welches namentlich dann ziemlich deutlich hervortrat, wenn zwischen die Lichtquelle und den Spalt des Spectroskopes ein rothes Glas eingeschaltet wurde. Dieses Band erschien schwächer als die drei den Wellenlängen 628, 577 und 480 entsprechenden Absorptionen, stärker jedoch als die Absorption bei 535. Bei dieser verhältnissmässig kleinen Dispersion konnte das Band *A* selbstverständlich nicht in Linien aufgelöst werden. Eine der Fraunhofer'schen Linie *B* entsprechende Absorption konnte auch diesmal nicht beobachtet werden.

Der flüssige Sauerstoff ist auf Grund der im Jahre 1883 ausgeführten Versuche, bei welchen nur kleine Quantitäten desselben gewonnen werden konnten, als eine farblose Flüssigkeit beschrieben worden. Seit jener Zeit beobachtete der Verfasser zu wiederholten Malen, so oft er den Sauerstoff in etwas weiteren Glasröhren verflüssigte, dass derselbe in durchfallendem Lichte, in etwa 15 mm dicken Schichten, eine

bläuliche Farbe zeigte. Bei den oben beschriebenen Versuchen, bei welchen zum ersten Male eine verhältnissmässig grosse Quantität flüssigen Sauerstoffes in einem Glasgefässe aufgefangen wurde, trat die hellblaue Farbe desselben entschieden zum Vorschein. Um sich zu vergewissern, dass der zu Versuchen verwendete, aus chlorsaurem Kali und Braunstein dargestellte Sauerstoff nicht etwa Spuren von Ozon enthält, von welchem die blaue Farbe herrühren könnte, wurde er in dieser Beziehung sorgfältig geprüft. Jodkalium-Stärkekleisterpapier färbte sich beim Aufbewahren in dem geprüften Sauerstoff gar nicht; auch bei stundenlangem Durchleiten des Gases durch eine Lösung von Jodkalium und Stärkekleister trat keine Bläuung auf. Der zum Versuch verwendete Sauerstoff verblieb übrigens in der eisernen Flasche, in welche er eingepumpt wurde, wochenlang in Berührung mit festem Kalihydrat, wobei derselbe von CO_2, von Chlor und Wasserdämpfen vollkommen befreit wurde. Nach diesen Versuchen unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass der Sauerstoff in flüssigem Zustande und in etwa 30 mm dicken Schichten eine entschieden hellblaue Farbe besitzt. Diese Farbe des Sauerstoffes stimmt übrigens sehr gut mit seinem Absorptionsspectrum überein. Es war wohl recht auffällig, dass eine farblose Flüssigkeit — denn als eine solche galt bisher der Sauerstoff — ein so ausgeprägtes Absorptionsspectrum gibt, in welchem die Absorptionen in Orange, in Gelb und in Roth überwiegen. Nachdem aber durch die eben angegebenen Versuche des Verfassers die blaue Farbe des flüssigen Sauerstoffes constatirt wurde, ist dieser scheinbare Widerspruch beseitigt worden.

Zum Schlusse noch ein Wort über die Farbe des Himmels. Es existiren bekanntlich so viele Hypothesen, welche dieselbe zu erklären suchen, dass der Verfasser kaum wagt, noch eine neue hinzuzufügen. Jedenfalls aber dürfte, seiner Meinung nach, diese Erscheinung am einfachsten dadurch erklärt werden, dass man die blaue Farbe des Himmels diesem Hauptbestandtheile der Atmosphäre zuschreibt, welcher — wenigstens im flüssigen Zustande — die blaue Farbe besitzt.

XI. *Ueber die Brechung des Lichtes durch Metallprismen; von P. Drude.*

Hr. Voigt[1]) hat früher darauf hingewiesen, dass es im allgemeinen keineswegs richtig ist, die Brechung in absorbirenden Prismen nach denselben Formeln zu berechnen, wie in durchsichtigen. Nur falls der Prismen- und der Einfallswinkel klein sind, ist dieses gestattet. — Die von Hrn. Voigt gegebenen Formeln sind für den Fall, dass der Einfallswinkel gross ist, complicirter Natur. Sie sind besonders für den Einfallswinkel $\varphi = 0$ specialisirt. Im Folgenden sollen durch Einführung zulässiger Näherungen vereinfachte und für die Rechnung bequeme Formeln aufgestellt werden, welche aber auch für grosse Einfallswinkel gültig bleiben. Dieses hat deshalb jetzt mehr Interesse gewonnen, weil neuerdings von den Herren Du Bois und Rubens[2]) die Abhängigkeit der Brechung in Metallprismen vom Einfallswinkel einer experimentellen Forschung unterworfen ist. Diese bestätigt vollständig die nach der Theorie sich ergebenden Gesetze.

Das Medium, in welchem das Licht einfällt, sei durch den Index 0, das Metall durch den Index 1, das Medium, in welches das Licht austritt, durch den Index 2 bezeichnet. Die optischen Constanten der drei Medien seien charakterisirt durch die Grössen α_0, α_1, α_2, wobei α_0 und α_2 reell sind und die reciproken Quadrate der Brechungsexponenten der beiden Medien gegen den leeren Raum bedeuten, falls man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in demselben gleich 1 setzt, und wobei ist:

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} = n(1 - i\varkappa), \quad i = \sqrt{-1},$$

unter n den Brechungsexponenten des Metalls gegen den leeren Raum verstanden, unter $\varkappa$ seinen Absorptionsindex.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **24.** p. 144. 1885.

2) H. E. J. G. du Bois u. H. Rubens, Berl. Ber. **38.** p. 955. 1890. Wied. Ann. **41.** p. 507. 1890.

Die Elongation des Lichtäthers in einem der drei Me-
ɔn ist gegeben als der reelle Theil einer Grösse:

$$A_m e^{\frac{i}{\tau}(t-(\mu_m x+\pi_m z))}, \qquad m=0,\ 1,\ 2,$$

ls die xz-Ebene in die Einfallsebene fällt, und die Pris-
ɔnkante in die y-Axe. Dabei muss wegen der Differential-
ɔichungen der Bewegung des Aethers sein:

$$\mu_m^2+\pi_m^2=\frac{1}{\alpha_m}\cdot \qquad m=0,\ 1,\ 2.$$

Da wir hier nur die Richtungen der Wellennormalen
nnen lernen wollen, so kommt es uns nur auf die Kennt-
ɜs der Grössen μ und π, nicht auf die der Amplituden an.
ır diesen Zweck genügt als Grenzbedingungen die Gleich-
it der Elongation der Aethertheilchen zu beiden Seiten
ıer Grenze.

Bezeichnen wir den Prismenwinkel durch γ und legen
ɜ z-Axe senkrecht zur Grenze (12), so ist für letztere $z=0$,
r die Grenze (01):

$$\frac{x}{z}=\operatorname{tg}\gamma.$$

Aus den Grenzbedin-
ıngen folgt daher:

$$\left\{\begin{array}{l}\mu_0\cos\gamma+\pi_0\sin\gamma\\ =\mu_1\cos\gamma+\pi_1\sin\gamma,\\ \mu_1=\mu_2.\end{array}\right.$$

Wir wollen annehmen,
ɜss das Licht im Medium 0
nfalle. Es ist dann μ_0 und
reell und zwar ist:

$$\frac{\mu_0\cos\gamma+\pi_0\sin\gamma}{\sqrt{\mu_0^2+\pi_0^2}}=\sin\varphi,$$

ɔ φ den Winkel der ein-
llenden Wellennormale N_e
it dem Lothe auf der ersten
rismenfläche N_0 bezeichnet, d. h. den Einfallswinkel.

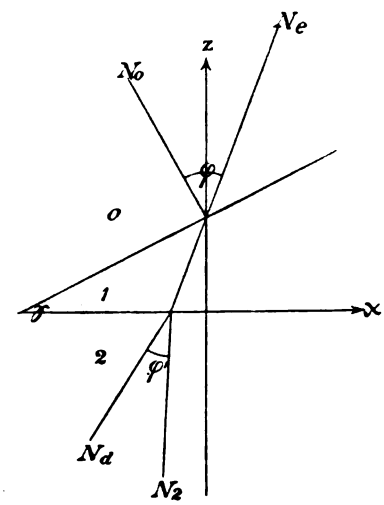


Fig. 1.

Unter Rücksicht auf die Gl. (1) folgt aus (2):

$$\left(\frac{\sin\varphi}{\sqrt{\alpha_0}}-\mu_2\cos\gamma\right)^2=\pi_1^2\sin^2\gamma=\left(\frac{1}{\alpha_1}-\mu_2^2\right)\sin^2\gamma,$$

d. h. (3) $$\mu_2^2 - 2\cos\gamma\frac{\sin\varphi}{\sqrt{\alpha_0}}\mu_2 + \frac{\sin^2\varphi}{\alpha_0} - \frac{\sin^2\gamma}{\alpha_1} = 0.$$

Aus dieser Gleichung bestimmt sich μ_2, wenn φ bekannt ist, und da $\pi_2^2 = 1/\alpha_2 - \mu_2^2$ ist, so ist in dem Problem alles durch φ und γ ausgedrückt, d. h. dasselbe ist gelöst.

Setzt man:

(4) $$\mu_2 = m_2 - im_2', \qquad \pi_2 = p_2 - ip_2',$$

so wird die Lichtbewegung im Medium 2 dargestellt durch den reellen Theil der Grösse:

$$A_2 e^{-\frac{m_2' x + p_2' z}{\tau}} e^{\frac{i}{\tau}(t - (m_2 x + p_2 z))}.$$

Aus der Gl. (3) folgt ein complexer Werth von μ_2. Es ist daher m_2' von Null verschieden. Dies ist auf den ersten Anblick überraschend, da man hiernach an eine Absorption im Medium 2 denken sollte. Indess ist dies nicht der Fall. Die Wellennormale N_d im Medium 2 hat die Richtungscosinus $m_2/\sqrt{m_2^2 + p_2^2}$ gegen die x-Axe, $p_2/\sqrt{m_2^2 + p_2^2}$ gegen die z-Axe. Wenn man daher auf N_d um das Stück ϱ fortschreitet, so ändert sich der Exponent von e um die Grösse:

$$-\frac{m_2 m_2' + p_2 p_2'}{\tau\sqrt{m_2^2 + p_2^2}}\varrho.$$

Diese hat aber den Werth Null, weil $\mu_2^2 + \pi_2^2$ eine reelle Grösse ist, d. h. die Lichtwelle pflanzt sich mit längs ihrer Wellennormalen constanter Amplitude fort; letztere variirt aber in der Wellenebene.[1])

Nennt man den Austrittswinkel der Wellennormale, d. h. den Winkel zwischen N_d und der Normale N_2 der zweiten Prismenfläche, welche ja die z-Axe ist, φ', so ist:

(5) $$\sin\varphi' = \frac{m_2}{\sqrt{m_2^2 + p_2^2}}.$$

Wir wollen jetzt die Formeln für den Fall specialisiren, dass der Prismenwinkel γ sehr klein ist. Dieser Fall ist in praxi stets erfüllt, weil die Prismen sonst nicht durchsichtig sind.

In der Formel (3) kann daher γ^2 für $\sin^2\gamma$ gesetzt werden, für $\cos\gamma$ muss man bis zu γ^2 in der Entwickelung gehen,

1) Cf. W. Voigt, l. c. p. 153.

weil Glieder der Ordnung γ^2 in (3) auftreten. In dem Coëfficienten $2 \sin\varphi / \sqrt{\alpha_0} \cdot \mu_2$ von dem Gliede γ^2 kann man aber unbedenklich denjenigen Näherungswerth von μ_2 einführen, welcher sich für $\gamma = 0$ ergibt. Es ist dies $\mu_2 = \sin\varphi / \sqrt{\alpha_0}$. Gl. (3) wird daher:

$$\left(\mu_2 - \frac{\sin\varphi}{\sqrt{\alpha_0}}\right)^2 = \frac{\gamma^2}{\alpha_1}\left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\sin^2\varphi\right), \qquad \text{oder:}$$

$$\mu_2 = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{\alpha_0}} - \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha_1}}\sqrt{1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\sin^2\varphi}\,. \tag{6}$$

Die Wurzel, mit welcher γ multiplicirt ist, ist positiv zu nehmen, wie sich aus dem Sinne ergibt, in welchem φ' positiv gerechnet ist (cf. die Fig. 1 auf p. 667).

Setzt man:

$$\frac{\sqrt{1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_0}\sin^2\varphi}}{\sqrt{\alpha_1}} = a + b\,i, \tag{7}$$

so ist nach (4) und (6):

$$m_2 = \frac{\sin\varphi}{\sqrt{\alpha_0}} - a\gamma\,, \qquad m_2' = b\gamma\,. \tag{8}$$

Nach (1) und (4) ist nun:

$$p_2^2 - p_2'^2 = \frac{1}{\alpha_2} - (m_2^2 - m_2'^2), \qquad p_2 p_2' = m_2 m_2'.$$

Für p_2^2 erhält man daher eine quadratische Gleichung durch Elimination von p_2' aus diesen beiden Gleichungen. Berücksichtigt man nur diejenige Wurzel der quadratischen Gleichung, welche positives p_2^2, d. h. reelles p_2 liefert, so erhält man:

$$2p_2^2 = \frac{1}{\alpha_2} - m_2^2 + m_2'^2 + \sqrt{\left(\frac{1}{\alpha_2} - m_2^2 - m_2'^2\right)^2 + \frac{4m_2'^2}{\alpha_2}}.$$

Der Ausdruck $1/\alpha_2 - m_2^2 - m_2'^2$ ist nun im allgemeinen gross gegen m_2'. Nur für solche Einfallswinkel φ sind beide Ausdrücke von gleicher Grössenordnung, für welche ist:

$$\sin^2\varphi = \frac{\alpha_0}{\alpha_2} = \frac{n_2^2}{n_0^2},$$

d. h. für den Grenzwinkel der Totalreflexion an dem Medium 2. In den unten zu berechnenden Versuchen ist $n_0 = n_2$ zu setzen. Für nahezu streifende Incidenz würden daher jene beiden Ausdrücke gleiche Grössenordnung erhalten.

Indess müssen bei der Kleinheit der noch die Durchsicht gestattenden Prismenwinkel γ die Einfallswinkel sehr nahe an 90^0 fallen, damit beide Ausdrücke vergleichbar werden. Bei den zu berechnenden Versuchen ist γ kleiner als 15″. Für $\varphi = 87^0$ würde sein bei den untersuchten Metallen:

$$\left(\frac{1}{\alpha_2} - m_2^2 - m_2'^2\right)^2 = 10^{-6}, \qquad \frac{4 m_2'^2}{\alpha_2} = 0{,}2 \cdot 10^{-6},$$

daher ist der letztere Ausdruck unbedenklich gegen den ersteren zu vernachlässigen, wenn man eben Einfallswinkel ausschliesst, die sich der streifenden Incidenz, resp. dem Winkel der Totalreflexion um mehr als 3^0 nähern.

Unter dieser Voraussetzung wird:

$$p_2^2 = \frac{1}{\alpha_2} - m_2^2,$$

und nach (5):

$$\sin\varphi' = m_2\sqrt{\alpha_2} = \frac{m_2}{n_2} = \frac{n_0}{n_2}\left(\sin\varphi - \frac{a\gamma}{n_0}\right). \tag{9}$$

Die Grösse a ist durch die Gl. (7) definirt. Die dort auftretende complexe Grösse α_1, welche die optische Natur des Metalles angibt, ist nun bei allen Metallen so klein, dass das Quadrat ihres Moduls gegen 1 vernachlässigt werden kann. Es ist also zu setzen:

$$a + bi = \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}}\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\alpha_1}{\alpha_0}\sin^2\varphi\right),$$

d. h. nach der Bedeutung von $\sqrt{\alpha_1}$ nach p. 666:

$$a = n\left(1 - \tfrac{1}{2}\sin^2\varphi\,\frac{n_0^2}{n^2(1+\varkappa^2)}\right)$$

und nach (9):

$$\sin\varphi' = \frac{n_0}{n_2}\left\{\sin\varphi - \gamma\frac{n}{n_0}\left(1 - \tfrac{1}{2}\sin^2\varphi\,\frac{n_0^2}{n^2(1+\varkappa^2)}\right)\right\}. \tag{10}$$

Wir erhalten einen Ausdruck für φ', wie er aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz folgen würde, ein Gesetz, welches Gültigkeit hätte, falls $\varkappa$ Null wäre, wenn man in dem nach Gl. (7) definirten Ausdruck für a den Werth von α_1 reell annimmt, d. h. $\varkappa = 0$ setzt und diesen Werth von a in (9) substituirt. Es würde folgen:

$$(\sin\varphi') = \frac{n_0}{n_2}\left\{\sin\varphi - \gamma\frac{n}{n_0}\sqrt{1 - \sin^2\varphi\,\frac{n_0^2}{n^2}}\right\}. \tag{10'}$$

Da man (10) auch schreiben kann:

$$(10'') \quad \sin\varphi' = \frac{n_0}{n_2}\left\{\sin\varphi - \gamma\frac{n}{n_0}\sqrt{1-\sin^2\varphi\,\frac{n_0^2}{n^2(1+\varkappa^2)}}\right\},$$

so sieht man, dass durch Wirkung der Absorption das Licht mehr von der brechenden Kante des Prismas weg — gebrochen wird, d. h. dass für $n > n_0$ die Ablenkung des Lichtstrahles verstärkt wird.

In den genannten Versuchen von Du Bois und Rubens fiel das Licht nicht direct auf die Metallkeile, sondern durchsetzte zunächst eine Glasplatte. Auf derselben war ein Metalldoppelkeil niedergeschlagen, dessen Prismenwinkel γ_1 und γ_2 sein mögen; direct gemessen war der Einfallswinkel in Luft (i), die Summe der Prismenwinkel

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \beta,$$

und die Richtungsdifferenz α der austretenden Lichtstrahlen.

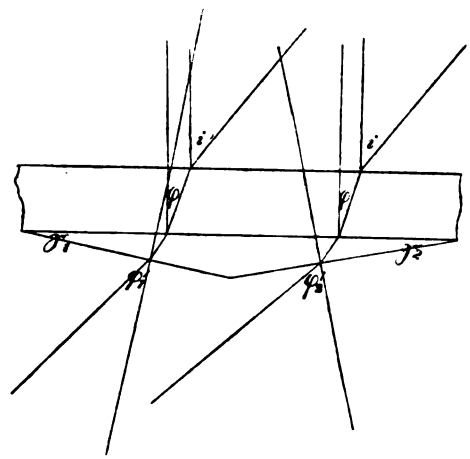


Fig. 2.

Führt man in der Gl. (10) den Einfallswinkel i in Luft ein an Stelle des Einfallswinkels φ in Glas, so wird dieselbe:

$$(11) \quad \sin\varphi' = \sin i - \gamma n_1\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 i}{n_1^2(1+\varkappa^2)}\right),$$

wo unter n_1 der Brechungsexponent des Metalles gegen Luft verstanden ist.

Nennt man die Austrittswinkel des Lichtes an beiden Metallprismen resp. φ_1' und φ_2', so ist:

$$\sin\varphi_1' = \sin i - \gamma_1 n_1\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 i}{n_1^2(1+\varkappa^2)}\right),$$

$$\sin\varphi_2' = \sin i + \gamma_2 n_1\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 i}{n_1^2(1+\varkappa^2)}\right).$$

Setzt man $\varphi_1' = i + \varepsilon_1$, $\varphi_2' = i + \varepsilon_2$, wo ε kleine Winkel sind, für deren cos man 1 setzen kann, so ist:

$$\sin\varphi_1' = \sin i + \varepsilon_1 \cos i, \qquad \sin\varphi_2' = \sin i + \varepsilon_2 \cos i,$$

d. h.
$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \varphi_1' - \varphi_2' = \frac{\sin\varphi_1' - \sin\varphi_2'}{\cos i}$$
$$= -\frac{\beta n_1}{\cos i}\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 i}{n_1^2(1+\varkappa^2)}\right).$$

Die Richtungsdifferenz α der beiden austretenden Wellennormalen ist offenbar gegeben durch:

$$\alpha = \varphi_2' - \varphi_1' - \beta, \qquad \text{daher:}$$

(12)
$$\alpha + \beta = \frac{\beta n_1}{\cos i}\left(1 - \tfrac{1}{2}\frac{\sin^2 i}{n_1^2(1+\varkappa^2)}\right).$$

Nach dem Snellius'schen Gesetz würde die entsprechende Formel lauten:

$$(\alpha + \beta) = \frac{\beta n_1}{\cos i}\sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_1^2}}.$$

Man sieht, dass die hiernach aus i und β berechneten Werthe für α zu klein ausfallen müssen, und zwar um so mehr, je kleiner n_1 ist. Du Bois und Rubens haben in der That eine Abweichung in diesem Sinne vom Snellius'schen Brechungsgesetz gefunden, und zwar von den drei untersuchten Metallen: Eisen, Kobalt und Nickel am stärksten bei letzterem, welches auch den kleinsten Brechungsexponenten besitzt.

Infolge des beträchtlichen Werthes, welchen $n_1^2(1+\varkappa^2)$ bei diesen Metallen besitzt, lässt sich die Formel (12) noch dadurch vereinfachen, dass man das jene Grösse im Nenner enthaltende Glied ganz fortlässt. Es wird dadurch höchstens ein Fehler von $2^1/_2$ Proc. herbeigeführt, und zwar erreicht er diesen Betrag nur beim Nickel, für welches $n^2(1+\varkappa^2)$ am kleinsten ist (für rothes Licht ca. 16), und auch dort nur für den grössten, bei den Untersuchungen angewandten Einfallswinkel ($\varphi = 65^0$). Die Formel (12) schreibt sich dann:

(13)
$$\alpha + \beta = n_1 \frac{\beta}{\cos i}.$$

In der folgenden Tabelle stelle ich die nach dieser Formel berechneten Werthe mit den von den Herren Du Bois und Rubens beobachteten zusammen. Es ist so verfahren, dass für n_1 zunächst der Mittelwerth der sich aus den Einzel. beobachtungen nach Formel (13) berechneten Werthen ange-

nommen wurde (er ist neben die Namen der Metalle gesetzt), und dann mit Hülfe dieses Mittelwerthes die Ablenkungen α zurückberechnet wurden.

Eisen. $n_1 = 3{,}01$.

i	0°	30°	40°	50°	55°	60°	65°
α beob.	51,7″	66,7	73,3	98,5	107,3	125,7	153,9
α ber.	51,7	63,8	75,3	94,6	108,9	129,0	156,7
Cobalt. $n_1 = 3{,}16$.							
α beob.	47,0	61,2	72,2	95,1	113,0	124,0	152,4
α ber.	51,0	62,5	73,6	92,2	106,1	125,3	152,4
Nickel. $n_1 = 1{,}91$.							
α beob.	27,3	31,3	36,8	51,0	61,2	84,4	114,4
α ber.	25,2	33,3	41,3	54,6	64,7	75,5	97,7

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ist eine sehr gute, sodass die Formel (13) als durch den Versuch bestätigt anzusehen ist.

Die nach (13) berechneten Mittelwerthe von n_1 weichen nur wenig ab von denjenigen Werthen, welche Du Bois und Rubens aus den Beobachtungen unter kleineren Einfallswinkeln bei Zugrundelegung der gewöhnlichen Brechungsformel gefunden haben.

Da die Formel (13) durch die Beobachtungen vollauf bestätigt wird, wodurch man in den Stand gesetzt ist, auch bei schiefem Einfall den Brechungsexponenten streng zu berechnen, so empfiehlt sich, zu seiner Bestimmung die Brechung bei schiefem Einfall zu beobachten, wie die Herren Du Bois und Rubens vorschlugen, weil dadurch die Ablenkungen vergrössert werden. Es ist allerdings dabei nicht ausser acht zu lassen, dass kleine Unebenheiten des Prismas dann auch grössere Fehler in α hervorrufen.

Bei Anwendung der Formel (13) ist jedesmal zu prüfen, ob $n^2(1 + \varkappa^2)$ für das betreffende Metall genügend gross ist. Wenn dies auch für die bei weitem meisten zutrifft, so gibt es doch einige Ausnahmen, z. B. Kupfer und Gold. Für diese Metalle ist die strengere Formel (12) anzuwenden.

Göttingen, November 1890.

XII. *Ueber die Moleculartheorie der Elasticität fester Körper; von G. J. Michaëlis.*

Die Theorie des Gleichgewichts eines Systems beliebig gestalteter gleicher Molecüle, welche Hr. Warburg[1]) aufgestellt hat, erklärt qualitativ die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung. Ich habe gezeigt[2]), wie durch Einführung von Kräften, welche die Molecüle in ihren ursprünglichen Richtungen festzuhalten bestrebt sind, die Ergebnisse der Theorie besser mit der Erfahrung in Uebereinstimmung gebracht werden können, ohne auf Betrachtungen über die Entstehungsweise einzugehen. Solche Kräfte können aber aus der Voraussetzung entwickelt werden, dass bei den elastischen Erscheinungen die Wechselwirkung der Molecüle nur in kleinen Entfernungen merklich ist, dass demzufolge die Theilchen in einer Wirkungssphäre als parallel betrachtet werden können und ihre Schwerpunkte nicht gleichförmig angeordnet sind, wenn auch die mittlere Anordnung in einem endlichen Theil des Körpers isotrop ist.

§ 1. Ich nehme an, dass zwischen den Punkten zweier gleichen Molecüle Kräfte wirken, welche verschiedene Functionen der Entfernungen sind. Der Abstand von zwei Puncten A und A' werde mit r, der Abstand der Schwerpunkte mit R bezeichnet. Es sei $F(r)$ das Potential von A auf A'. In Bezug auf zwei rechtwinklige Coordinatensysteme, welche in beiden Molecülen gleiche Lagen haben, gilt die Entwicklung, bis auf Glieder zweiter Ordnung genau:

$$(1)\qquad \begin{cases} F(r) = F + \left(\frac{1}{\partial x}h + \frac{1}{\partial y}k + \frac{1}{\partial z}l\right)dF \\ \qquad + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\partial x}h + \frac{1}{\partial y}k + \frac{1}{\partial z}l\right)^2 d^2F, \end{cases}$$

wenn F der Werth von $F(r)$ für $r = R$ ist.

1) Warburg, Wied. Ann. 4. p. 232. 1878.
2) G. J. Michaëlis, Wied. Ann. 17. p. 726. 1882.

Das Potential $U = \Sigma F(r)$ der Molecüle aufeinander ist, wenn ihre Axen parallel sind, eine Function der relativen Coordinaten ihrer Schwerpunkte. Ich setze, um complicirten Rechnungen zu entgehen, in den Molecülen drei rechtwinklige Symmetrieebenen voraus, von denen zwei gleichwerthig sind. Dann wird:

$$U = \Sigma\left\{F + \tfrac{1}{2}h^2\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \tfrac{1}{2}k^2\left(\frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial z^2}\right)\right\}. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck gilt auch, wenn zwei Punkte, von denen der eine bezüglich der yz-Ebene das Spiegelbild des anderen ist, entgegengesetzte Eigenschaften haben, wie es in Magneten der Fall ist.

Durch den Schwerpunkt des einen Molecüls denken wir uns drei rechtwinklige Axen ξ, η, ζ gelegt, welche im Raum feste Richtungen behalten mögen; α, β, γ seien die Richtungscosinus der x-Axe in Bezug auf die neuen Axen. Setzt man diese in die Gleichung (2) ein, so kann das Potential von allen in der Wirkungssphäre des betrachteten Theilchens enthaltenen Molecülen auf dieses, in der symbolischen Form geschrieben werden:

$$U_1 = \tfrac{1}{2}\Sigma(h^2 - k^2)\left(\alpha\frac{\partial F}{\partial \xi} + \beta\frac{\partial F}{\partial \eta} + \gamma\frac{\partial F}{\partial \zeta}\right)^2. \tag{3}$$

Es wird nämlich nur der von den Richtungscosinus abhängige Theil des Potentials in Betracht gezogen.

Wenn die Anordnung der Schwerpunkte in der Wirkungssphäre symmetrisch zur ξ-Axe ist, findet sich:

$$U_1 = \tfrac{1}{2}\alpha^2\Sigma(h^2 - k^2)\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} - \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right) = G\cos^2 p. \tag{4}$$

Die Molecüle sind daher im stabilen Gleichgewichte, wenn die x-Axen mit der ξ-Axe zusammenfallen. Haben sie, durch irgend eine Ursache, eine gleich grosse Drehung erfahren, so ist das zurücktreibende Moment:

$$\tfrac{1}{2}\frac{\partial U_1}{\partial p} = -\tfrac{1}{4}G\sin 2p. \tag{5}$$

Bei allgemeineren Voraussetzungen ergibt sich, dass die Molecüle im Gleichgewicht sind, wenn Axen, welche von den ursprünglichen Entfernungen der Schwerpunkte abhängig sind, mit bestimmten Richtungen der Wirkungssphäre zusammenfallen.

Das System erleide eine kleine virtuelle Deformation; die Coordinaten ξ, η, ζ eines Punktes ändern sich nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise in:

$$(6)\qquad \begin{cases} \xi + u_\xi \xi + u_\eta \eta + u_\zeta \zeta, \\ \eta + v_\xi \xi + v_\eta \eta + v_\zeta \zeta, \\ \zeta + w_\xi \xi + w_\eta \eta + w_\zeta \zeta. \end{cases}$$

Setzt man diese Werthe in (3) ein, so findet man für den Theil des Potentials, der mit u_ξ, v_η u. s. w. proportional ist, wenn man in demselben den Einfluss der Anisotropie vernachlässigt und die Hauptaxen des Elasticitäts-Ellipsoids zu den ξ, η, ζ-Axen wählt:

$$(7)\quad V = \tfrac{1}{2}\Sigma(h^2 - k^2)(\alpha^2 u_\xi + \beta^2 v_\eta + \gamma^2 w_\zeta)\left(\xi \frac{\partial^3 F}{\partial \xi^3} - \xi \frac{\partial^3 F}{\partial \xi^2 \partial \eta}\right) = Q(\alpha^2 u_\xi + \beta^2 v_\eta + \gamma^2 w_\zeta).$$

Hieraus kann gefolgert werden, dass nach einer Formänderung des Körpers zwei Drehungsmomente auf jedes Molecül wirken: das eine ist bestrebt, seine Axen parallel den Hauptaxen des Elasticitäts-Ellipsoids einzustellen, das andere, sie in die früheren Lagen zurückzudrängen.

§ 2. Das elastische Potential eines Körpers kann aus der Theorie abgeleitet werden. Es seien p_1, p_2, p_3 die Componenten der Drehung, welche ein Molecül nach den festen Axen erfahren hat, nachdem der Schwerpunkt in einer neuen Gleichgewichtslage angelangt ist. Die äusseren Kräfte, welche auf der Oberfläche des Körpers angreifen, werden als sehr klein betrachtet. Sind jetzt im natürlichen Zustande des Körpers die x, y, z-Axen mit den ξ, η, ζ-Axen gleich gerichtet, so verwandeln sich die Coordinaten (xyz) eines Punktes der Wirkungssphäre in:

$$(8)\qquad \begin{cases} \xi + u_\xi \xi + (u_\eta + p_3)\eta + (u_\zeta - p_2)\zeta = \xi + \delta\xi, \\ \eta + (v_\xi - p_3)\xi + v_\eta \eta + (v_\zeta + p_1)\zeta = \eta + \delta\eta, \\ \zeta + (w_\xi + p_2)\xi + (w_\eta - p_1)\eta + w_\zeta \zeta = \zeta + \delta\zeta. \end{cases}$$

Das Potential $\Sigma f(xyz)$ von den in der Wirkungssphäre vorhandenen Molecülen auf ersteres ist bis auf Glieder zweiter Ordnung genau:

$$\Sigma\left\{f(\xi\eta\zeta) + \delta\xi \frac{\partial f}{\partial \xi} + \delta\eta \frac{\partial f}{\partial \eta} + \delta\zeta \frac{\partial f}{\partial \zeta} + \tfrac{1}{2}\left(\delta\xi \frac{\partial f}{\partial \xi} + \delta\eta \frac{\partial f}{\partial \eta} + \delta\zeta \frac{\partial f}{\partial \zeta}\right)^2\right\}.$$

Ich betrachte zunächst die Glieder zweiten Grades. Ueber zusammensetzung und Anordnung der Theilchen werden jetzt

keine besonderen Voraussetzungen getroffen. Es sei n die Anzahl der Molecüle in einer Volumeneinheit des Körpers. Wären alle parallel, so würde $W = n/2 \Sigma f(xyz)$ das Potential der Wechselwirkung sein. Um die Spannungen zu berechnen, werde dem System, nachdem die Schwerpunkte in die Gleichgewichtslagen gekommen sind, eine unendlich kleine Deformation ertheilt, indem dabei die Richtungen der Molecularaxen unvariirt bleiben. Die Arbeit ist $\Sigma(\partial W/\partial u_\xi)\delta u_\xi$. — Somit erhalten die Spannungen die Werthe:

$$(9) \qquad X_\xi = \frac{\partial W}{\partial u_\xi}; \quad X_\eta = \frac{\partial W}{\partial u_\eta}; \quad X_\zeta = \frac{\partial W}{\partial u_\zeta} \text{ u. s. w.}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen sind bekanntlich:

$$X_\eta = Y_\xi; \quad Z_\xi = X_\zeta; \quad Y_\zeta = Z_\eta.$$

Erstere Gleichung kann in die Form gebracht werden:

$$(10) \quad T_1 + p_1\left(\frac{\partial T_1}{\partial v_\zeta} - \frac{\partial T_1}{\partial w_\eta}\right) + p_2\left(\frac{\partial T_1}{\partial w_\xi} - \frac{\partial T_1}{\partial u_\zeta}\right) + p_3\left(\frac{\partial T_1}{\partial u_\eta} - \frac{\partial T_1}{\partial v_\xi}\right) = 0.$$

T_1 ist eine homogene Function ersten Grades der Grössen u_ξ, u_η u. s. w. und demnach $= \Sigma . \partial T_1/\partial u_\xi . u_\xi$. In den beiden anderen Gleichungen werden die Symbole T_2 und T_3 in gleicher Weise benutzt.

Werden aus diesen Gleichungen p_1, p_2, p_3 aufgelöst und die erhaltenen Werthe in die Formeln (9) eingeführt, so wird der Coëfficient von u_ξ in X_ξ:

$$(11) \quad \frac{1}{D}\begin{vmatrix} -\frac{\partial^2 W}{\partial u_\xi^2} & \frac{\partial T_1}{\partial u_\xi} & \frac{\partial T_2}{\partial u_\xi} & \frac{\partial T_3}{\partial u_\xi} \\ \frac{\partial T_1}{\partial u_\xi}, & \frac{\partial T_1}{\partial v_\xi} - \frac{\partial T_1}{\partial u_\eta}, & \frac{\partial T_2}{\partial v_\xi} - \frac{\partial T_2}{\partial u_\eta}, & \frac{\partial T_3}{\partial v_\xi} - \frac{\partial T_3}{\partial u_\eta} \\ \frac{\partial T_2}{\partial u_\xi}, & \frac{\partial T_1}{\partial u_\zeta} - \frac{\partial T_1}{\partial w_\xi}, & \frac{\partial T_2}{\partial u_\zeta} - \frac{\partial T_2}{\partial w_\xi}, & \frac{\partial T_3}{\partial u_\zeta} - \frac{\partial T_3}{\partial w_\xi} \\ \frac{\partial T_3}{\partial u_\xi}, & \frac{\partial T_1}{\partial w_\eta} - \frac{\partial T_1}{\partial v_\zeta}, & \frac{\partial T_2}{\partial w_\eta} - \frac{\partial T_2}{\partial v_\zeta}, & \frac{\partial T_3}{\partial w_\eta} - \frac{\partial T_3}{\partial v_\zeta} \end{vmatrix}$$

D ist die Determinante der Coëfficienten von p_1, p_2, p_3 in den Gleichungen (10). Der Factor von u_η wird aus (11) abgeleitet durch Vertauschung der ersten Horizontalreihe mit:

$$(12) \qquad -\frac{\partial^2 W}{\partial u_\xi \partial u_\eta}, \quad \frac{\partial T_1}{\partial u_\eta}, \quad \frac{\partial T_2}{\partial u_\eta}, \quad \frac{\partial T_3}{\partial u_\eta}.$$

Man ersieht leicht, dass die Determinanten, welche mit u_η und mit v_ξ multiplicirt sind, einander gleich sind. Der Coëfficient von u_ξ in der Spannung X_η wird aus (11) erhalten durch Vertauschung der ersten Verticalreihe mit den Grössen (12). Verwechselt man in (11) die erste Horizontal- und Verticalreihe mit $-W$, T_1, T_2, T_3, so können die Ausdrücke aller Spannungen aus derselben entwickelt werden. Der Coëfficient von v_η in X_η findet man z. B. durch Differentiation der einen Reihe nach v_η, der anderen nach v_η. Wird ein solcher Ausdruck mit $\Delta^{u_\eta}_{v_\eta}$ bezeichnet, dann bestimmen:

$$\Delta^{u_\xi}_{u_\xi}, \quad \Delta^{u_\eta}_{u_\xi} \text{ u. s. w.}$$

die Spannungen. Da ein oberer Index mit einem unteren vertauscht werden darf, ergeben sich 21 Coëfficienten, die im allgemeinen alle verschieden sind.

W ist somit eine homogene Function zweiten Grades von u_ξ, v_η, w_ζ, $(u_\eta + v_\xi)$, $(u_\zeta + w_\xi)$, $(w_\eta + v_\zeta)$.

Um W zu berechnen bei der Annahme, dass in der Volumeneinheit alle möglichen Axenrichtungen in gleicher Weise vertreten sind, muss die Function auf beliebige Coordinatenaxen bezogen und der Mittelwerth bestimmt werden. Diese Rechnung ist von W. Voigt[1]) ausgeführt. Das Potential eines isotropen Körpers enthält dann zwei unabhängige Constanten.

§ 3. Die Glieder ersten Grades der Grössen u_ξ, u_η u. s. w. ergeben Spannungen, welche blos durch die Drehungen der Molecüle andere Werthe erhalten. Um in einem einfachen Falle den Einfluss einer solchen Drehung zu berechnen, gehe ich aus von den speciellen Annahmen im § 1. Zunächst mögen die Molecüle in einer Volumeneinheit wieder alle als gleichgerichtet betrachtet werden. Setzt man $W_1 = \frac{1}{2} n V$, indem n die Anzahl der Molecüle und V die Function (7) bedeutet, so erhält man in gleicher Weise, wie im § 2 die Formeln:

$$(13) \qquad X_\xi' = \frac{\partial W_1}{\partial u_\xi}, \quad X_\eta' = \frac{\partial W_1}{\partial u_\eta}, \quad X_\zeta' = \frac{\partial W_1}{\partial u_\zeta} \text{ u. s. w.}$$

Es sei ein Cylinder im Gleichgewichte unter der Wir-

1) W. Voigt, Abhandl. d. Gött. Acad. 34.

ung von zwei Kräften, welche auf seinen Endflächen, parallel einer Axe angreifen. Die Formänderung ist dann bestimmt urch:

$$u_\xi = \lambda, \quad v_\eta = -\mu\lambda, \quad w_\zeta = -\mu\lambda.$$

Die Winkel, welche die x-Axen der Molecüle mit der xe des Körpers bilden, werden im natürlichen Zustande mit , nach der Drehung mit q_2 bezeichnet. Dann ist:

$$W_1 = \tfrac{1}{2} n Q[\cos^2 q_2 (1+\mu)\lambda - \mu\lambda].$$

Das Drehungsmoment, das mit λ proportional ist, erhält en Werth:

$$\frac{1}{n}\frac{\partial W_1}{\partial q_2} = -\tfrac{1}{2} Q(1+\mu)\lambda \sin 2q_2.$$

Es muss dem Drehungsmomente (5) gleich sein. Die leichgewichtsbedingung ist daher:

$$G \sin 2p = Q(1+\mu)\lambda \sin 2q_2.$$

ier aber ist: $$p = q_1 - q_2.$$

lso: $$\cos 2q_2 = \frac{K + \cos 2q_1}{\sqrt{1 + 2K\cos 2q_1 + K^2}},$$

enn $K = Q(1+\mu)\lambda/G$ ist.

Die Spannungsdifferenz ist:

$$X_\xi'' - X_\xi' = \tfrac{1}{2} n Q(\cos^2 q_2 - \cos^2 q_1).$$

Sind aber die Molecularaxen nach allen Richtungen in leicher Weise vertreten, dann muss dieser Ausdruck mit $\sin q_1\, dq_1$ multiplicirt und zwischen den Grenzen o und π ntegrirt werden. Man findet, wenn K eine kleine Grösse t, nahezu:

$$X_\xi'' - X_\xi' = nQ(\tfrac{3}{15}K + \tfrac{1}{35}K^2).$$

Es entsteht durch die Drehung der Molecüle eine Spanungsdifferenz, welche der äusseren Kraft ungefähr proportional t, wie bei der elastischen Nachwirkung beobachtet wird.

§ 4. Wirkt auf den Cylinder eine magnetische Kraft X der Richtung seiner Axe, so hat das Moment, das von er Anisotropie einer Wirkungssphäre herrührt, wahrscheinch eine untergeordnete Bedeutung. Die magnetische Wechlwirkung ist nämlich auch in endlichen Entfernungen irksam. Es entwickelt sich dennoch auch hier während er Drehung ein zurückführendes Moment, das durch die

Chwolson'sche Theorie erklärt[1]) wird. Die bekannte Weber'sche Gleichung für das Gleichgewicht eines Molecüls, die, wie aus der genannten Theorie hervorgeht, nur annähernd richtig ist, lautet, wenn D die Directionskraft ist:

$$X \sin q_2 = D \sin (q_1 - q_2)$$

oder, wenn: $\frac{X}{D} = K_1$ gesetzt wird:

$$\cos^2 q_2 = \frac{(K_1 + \cos q_1)^2}{K_1^2 + 2 K_1 \cos q_1 + 1}.$$

Substituirt man diesen Werth in der ersteren der Formeln (13), so findet man:

$$X_\xi'' - X_\xi' = \tfrac{1}{2} Q n \sin^2 q_1 \frac{K_1 (K_1 + 2 \cos q_1)}{K_1^2 + 2 K_1 \cos q_1 + 1}.$$

Es muss jetzt wieder mit $\frac{1}{2} \sin q_1 \, dq_1$ multiplicirt und zwischen den Grenzen o und π integrirt werden. Ist K_1 eine kleine Grösse und werden Glieder von der dritten und höheren Ordnung vernachlässigt, so ist:

$$X_\xi'' - X_\xi' = \tfrac{1}{15} Q n K_1^2.$$

Die Theorie ergibt eine Spannungsdifferenz, welche nahezu der zweiten Potenz der äusseren magnetischen Kraft proportional ist. Dieses Resultat ist im Einklange mit der Beobachtung, dass ein Eisenstab, der magnetisirt wird, eine Verlängerung erleidet, welche mit der zweiten Potenz der Magnetisirung proportional ist.

Arnheim, 26. Januar 1891.

---

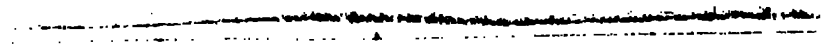
1) Chwolson, Pogg. Ann Ergbd. 7. p. 53. 1876.

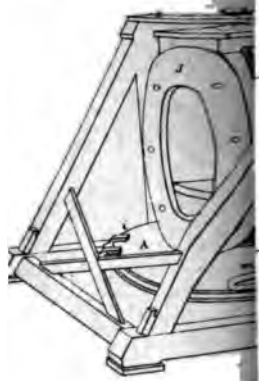
Berichtigung.

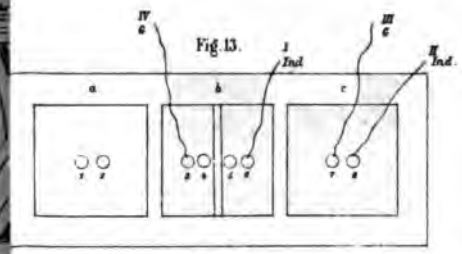
Bd. XLII. (R. Sissingh.) p. 115 Z. 7 v. u. lies „ungeschwächt" statt „nicht ungeschwächt".

p. 131 Z. 6 v. u. lies „einige Quadratmillimeter" statt „Quadratcentimeter".

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.






IV
C
Fig. 13.
I
Ind.
III
C
II
Ind.
a
b
c
1/2 n. Gr.

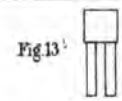
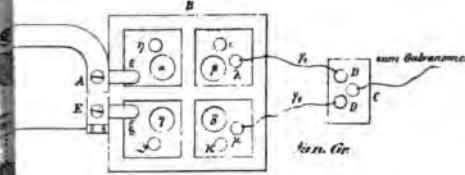
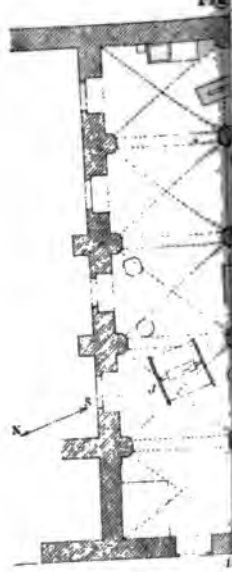


Fig. 13.


B
A
E
zum Galvanometer
1/2 n. Gr.



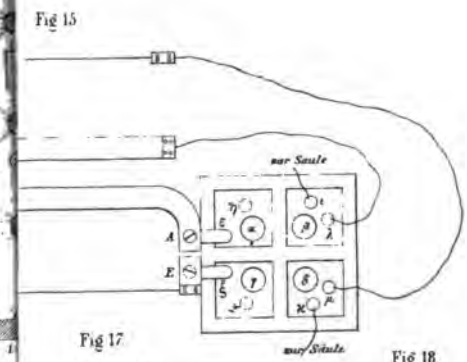


Fig. 15
zur Säule
A
E
zur Säule

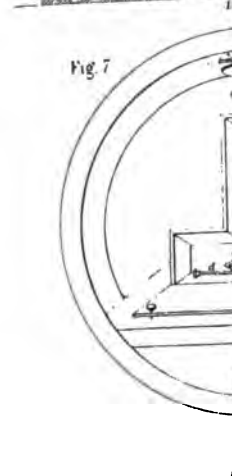
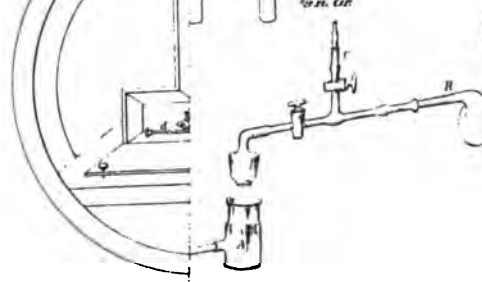


Fig. 17

Fig. 18
1/2 n. Gr.

Fig. 7
1/2 n. Gr.



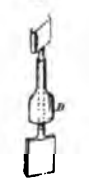
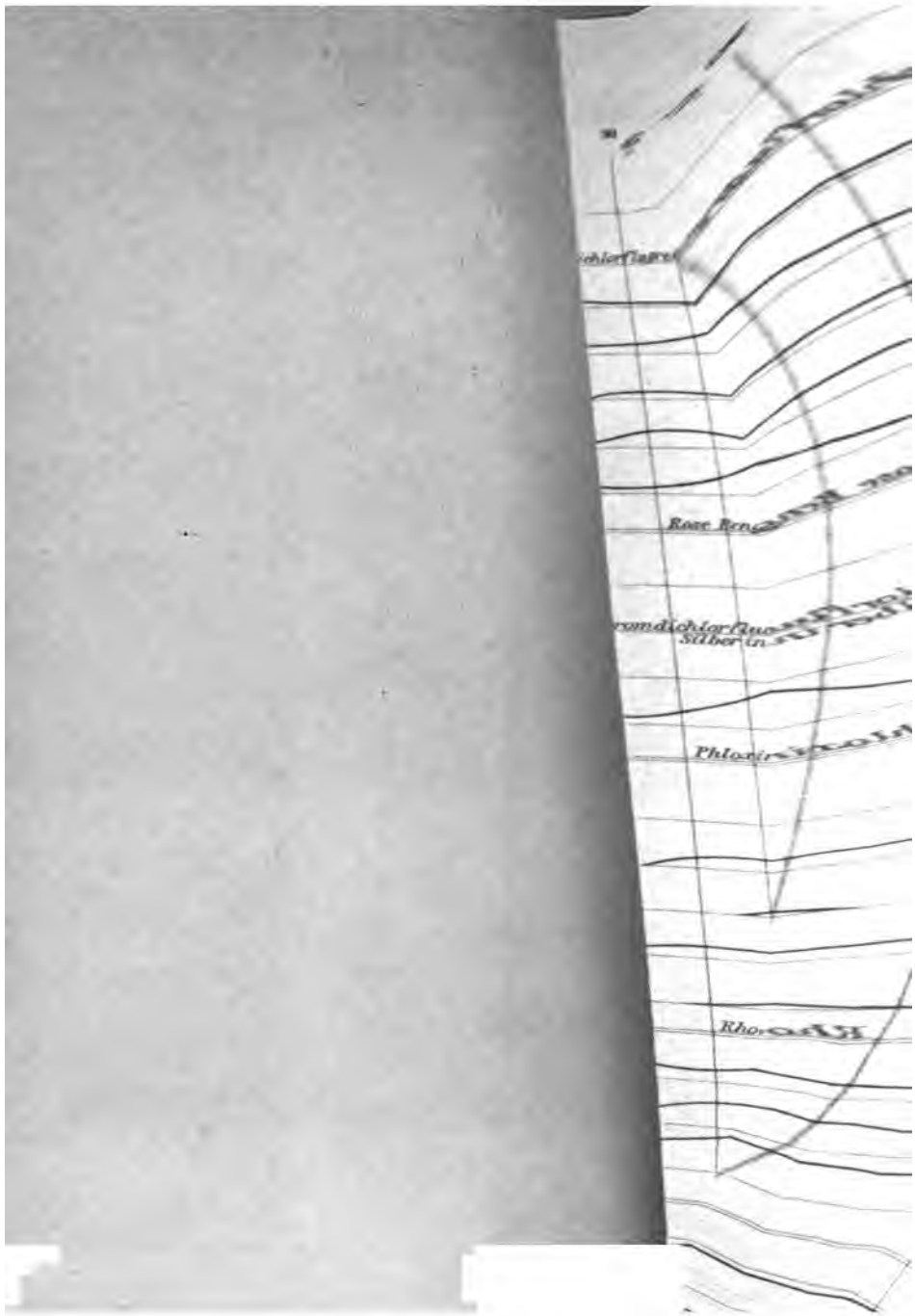
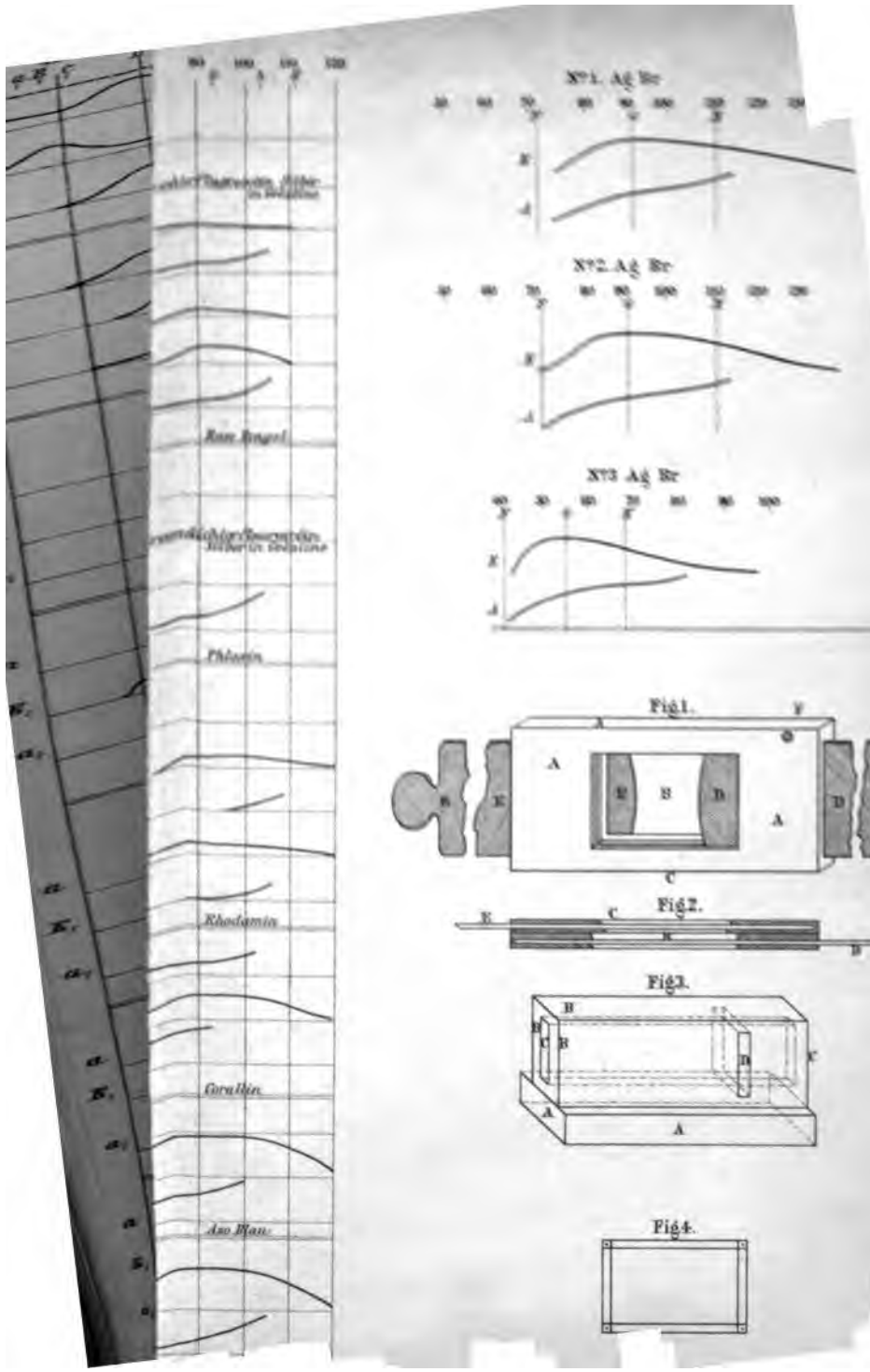
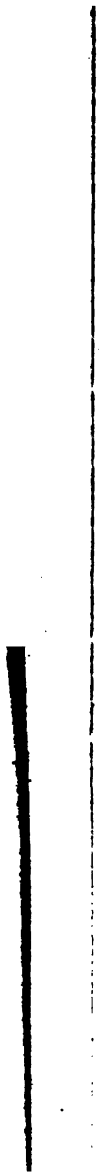
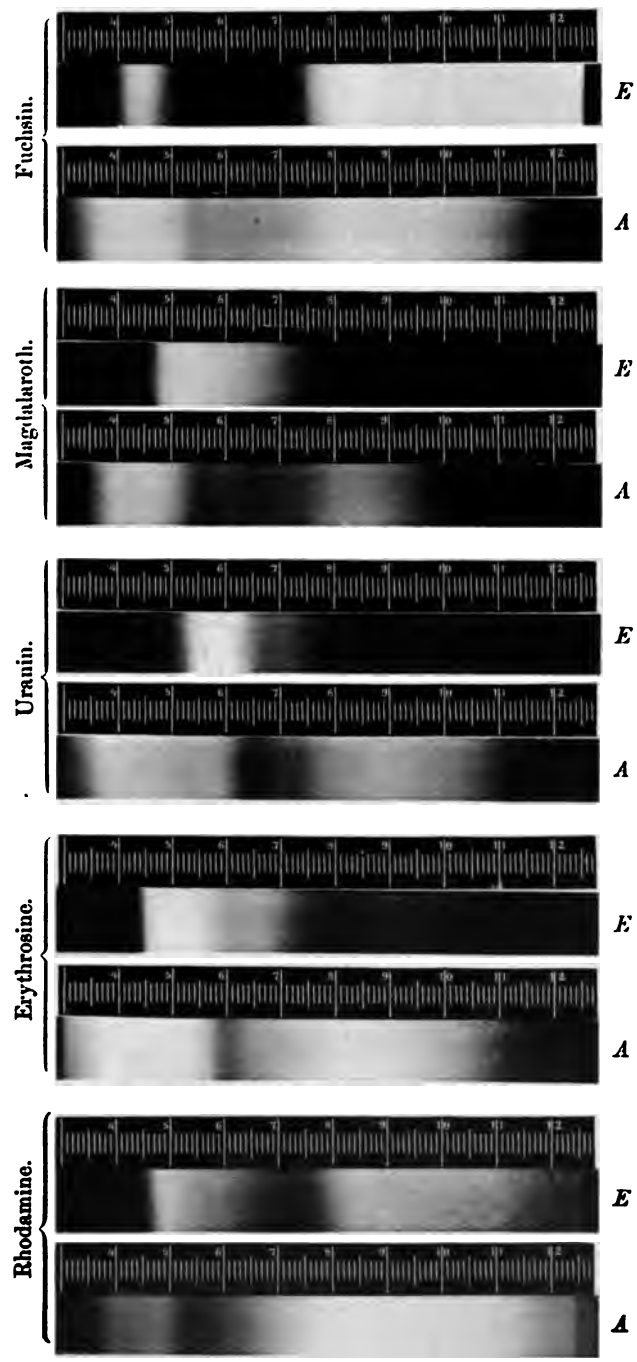


Fig. 20



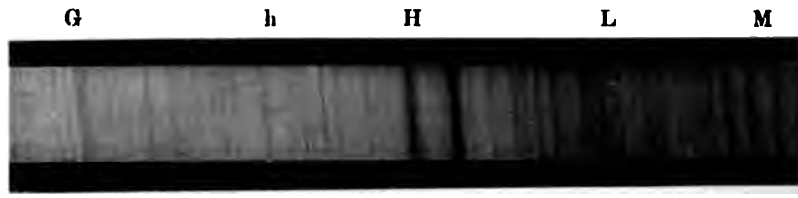

N°1. Ag Br
N°2. Ag Br
N°3 Ag Br
Fig 1.
Fig 2.
Fig 3.
Fig 4.
A
B
C
D
E
F
S





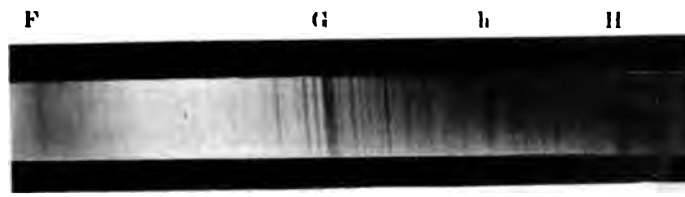
E = Empfindlichkeit der gefärbten Platte.
A = Absorption derselben Platte.

Acworth.

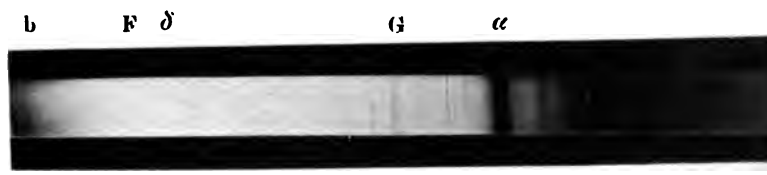


I.

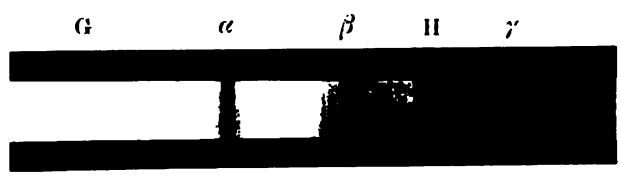
II.



III.



IV.



V.

B. Walter.

1891. № 1.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLII. HEFT 1.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDSIEBZIGSTEN BANDES ERSTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

		Seite
I.	G. Hüfner und E. Albrecht. Ueber die Durchlässigkeit des Wassers für Licht von verschiedener Wellenlänge . .	1
II.	S. Arrhenius. Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe	18
III.	K. R. Koch. Ueber eine Veränderung, welche die Oberflächen der Electroden durch die Polarisation erfahren und über die Occlusion der Gase	77
IV.	J. Bergmann. Die Inductionswage in Verbindung mit Disjunctor und Galvanometer	90
V.	E. Lévay. Verhältniss der Stromarbeit zur chemischen Energie bei galvanischen Elementen	103
VI.	R. Sissingh. Ueber das Kerr'sche magneto-optische Phänomen bei äquatorialer Magnetisirung an Eisen	115
VII.	E. Lecher. Ueber die Messung der Dielectricitätsconstante mittelst Hertz'scher Schwingungen	142
VIII.	H. Rubens. Ueber stehende electrische Wellen in Drähten und deren Messung	154
IX.	A. Elsas. Ueber Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor	165
X.	L. Natanson. Thermodynamische Bemerkungen	178
XI.	P. Drude. Bestimmung der optischen Constanten des Kobalts	186
XII.	K. Prytz. Intermittirende Quecksilberfallluftpumpe . . .	191

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen behufs richtiger Herstellung und Versendung der Sonderabdrücke ergebenst zu ersuchen:

1) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;

2) Citate am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den Fortschritten der Physik üblichen Form mit Angabe des Bandes, der Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;

[illegible] weise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung [illegible] Sonderabdrücke gewünscht werden, dies bei [illegible] gefälligst gleich an die Druckerei auf dessen [illegible] andern, die Sonderabdrücke [illegible] Verlagsbuchhandlung

1891. № 2.

STANFORD UNIVERSITY LIBRARY

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

P. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLII. HEFT 2.

DER GANZEN FOLGE EINHUNDERT ACHTUNDSIEBZIGSTEN BANDES
ZWEITES HEFT

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DER HERRN

H. VON HELMHOLTZ

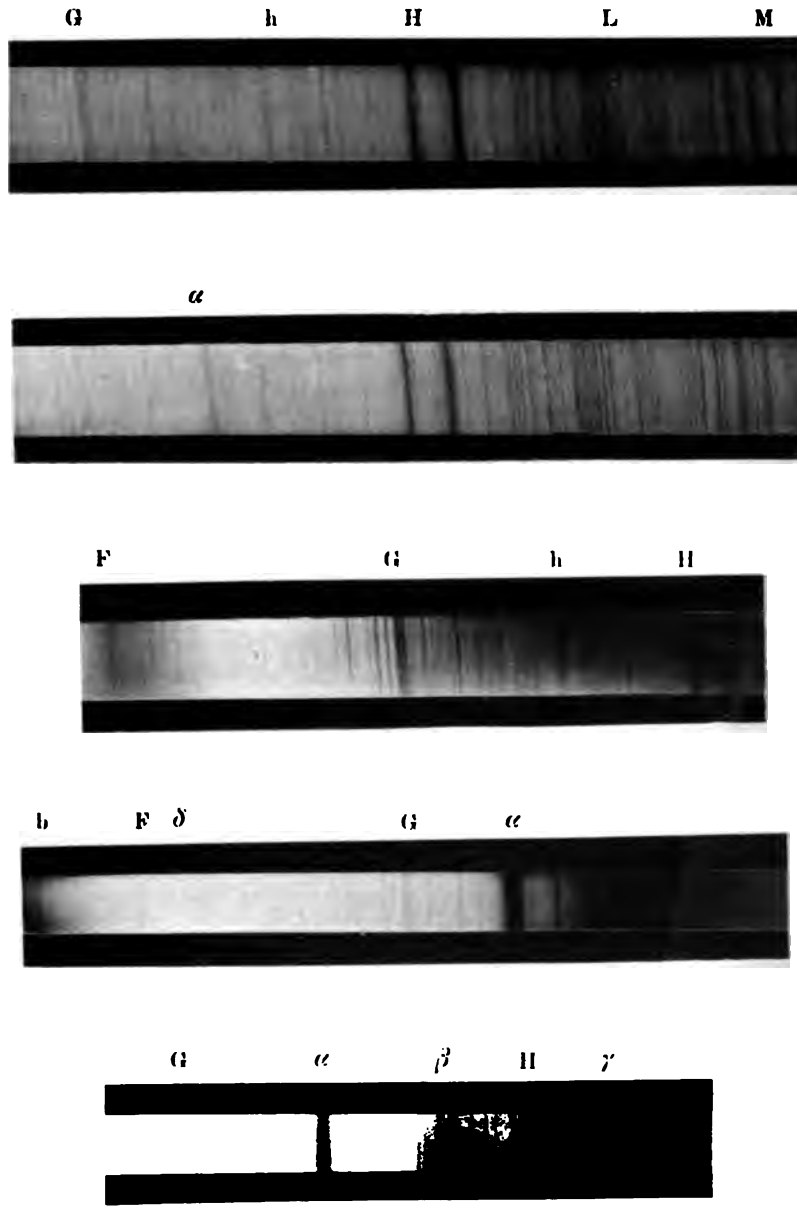
HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



B. Walter.

1891. № 1.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLII. HEFT 1.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDSIEBZIGSTEN BANDES
ERSTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Inhalt.

		Seite
I.	G. Hüfner und E. Albrecht. Ueber die Durchlässigkeit des Wassers für Licht von verschiedener Wellenlänge . .	1
II.	S. Arrhenius. Ueber die Leitung von Electricität durch heisse Salzdämpfe	18
III.	K. R. Koch. Ueber eine Veränderung, welche die Oberflächen der Electroden durch die Polarisation erfahren und über die Occlusion der Gase	77
IV.	J. Bergmann. Die Inductionswage in Verbindung mit Disjunctor und Galvanometer	90
V.	E. Lévay. Verhältniss der Stromarbeit zur chemischen Energie bei galvanischen Elementen	103
VI.	R. Sissingh. Ueber das Kerr'sche magneto-optische Phänomen bei äquatorialer Magnetisirung an Eisen	115
VII.	E. Lecher. Ueber die Messung der Dielectricitätsconstante mittelst Hertz'scher Schwingungen	142
VIII.	H. Rubens. Ueber stehende electrische Wellen in Drähten und deren Messung	154
IX.	A. Elsas. Ueber Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor	165
X.	L. Natanson. Thermodynamische Bemerkungen	178
XI.	P. Drude. Bestimmung der optischen Constanten des Kobalts	186
XII.	K. Prytz. Intermittirende Quecksilberfallluftpumpe . . .	191

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen behufs richtiger Herstellung und Versendung der Sonderabdrücke ergebenst zu ersuchen:

1) die Zeichnungen in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst im Text Platz finden sollen, recht genau die Stelle des Manuscripts anzugeben, wo sie hingehören;

2) die Correcturen auf den Seiten der Manuscripte selbst und zwar möglichst in der in Correcturbogen üblichen Form mit Angabe des Seitenzahl aufzuführen;

3) [illegible] von der Verlagsbuchhandlung [illegible] gewünscht werden, dies bei [illegible] die Druckerei auf dessen [illegible], die Sonderabdrücke [illegible] Verlagsbuchhandlung

Herder'sche **Verlagshandlung, Freiburg** im Breisgau.

Soeben ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Fuss, K. und **G. Hensold, Lehrbuch der Physik**
für den Unterricht an Lehrerbildungsanstalten und Mittelschulen. Mit vielen Übungsaufgaben und 331 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8°. (XII u. 458 S.) ℳ 4.50; geb. in Halbleinwand mit Goldtitel ℳ 4.95.

Lichtelektrische Apparate

nach **Elster** u. **Geitel** (Wied. Ann. 41, Pag. 161 u. 166) fertigt

Louis Müller-Unkel, Glastechniker,
Braunschweig.

Gebrauchsanweisung und Preisverzeichniss franco und gratis.

Soeben erschien im Verlage von **Georg Reimer** in Berlin, zu beziehen durch alle Buchhandlungen:

Allgemeine Mechanik

der Punkte und starren Systeme.

Ein Lehrbuch für Hochschulen

von

E. Budde.

Zweiter Band.

Preis: 13 Mk.

Mit diesem Bande ist das Werk, dessen erster Theil im November 1890 erschien, abgeschlossen.

Inhalt des I. Bandes: Mechanik der Punkte und Punktsysteme.
Inhalt des II. Bandes: Mechanische Summen und starre Gebilde.

Verlag von **Quandt & Händel** in Leipzig.
Zu beziehen durch alle Buchhandlungen.

Physikalische Demonstrationen. Anleitung zum Experimentieren. Von Prof. Dr. **Ad. F. Weinhold.** Mit 517 Holzschnitten u. 4 Tafeln. 2. Auflage. Preis ℳ 22,50; gebd. ℳ 24,75.

Vorschule der Experimentalphysik. Von Prof. Dr. **Ad. F. Weinhold.** Mit 427 Holzschn. u. 2 Farbentafeln. 3. Auflage. Preis ℳ 10,—; gebd. ℳ 11,50.

Einführung in das physikalische Practicum. Von **R. T. Glazebrook** und **W. N. Shaw.** Mit 85 Holzschn. Preis ℳ 7,50; gebd. ℳ 9,—.

Dimensionen und absolute Maasse der physikalischen Grössen. Zugleich Uebungsbuch im C.-G.-S.-System. Von Prof. **A. Czogler,** Lehrer a. d. Staats-Oberrealschule in Szegedin. Preis ℳ 3,60.

Lehrbuch der Physik. Von Prof. Dr. **Paul Reis.** 7. umgearb. Auflage. Mit 428 Holzschn. u. 850 Aufgaben nebst Lösungen. Preis ℳ 8,75.

Elemente der Physik. Meteorologie u. mathemat. Geographie. Von Prof. Dr. **Paul Reis.** 4. verbess. Aufl. Mit 274 Holzschn. Preis ℳ 4,50.

Mit einer Beilage von **Wilh. Engelmann** in **Leipzig.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891. № 4.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLII. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTUNDSIEBZIGSTEN BANDES VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Geschlossen am 1. März 1891.

Inhalt.

		Seite
I.	C. Dieterici. Calorimetrische Untersuchungen	513
II.	P. Drude und W. Voigt. Bestimmung der Elasticitätsconstanten einiger dichter Mineralien	537
III.	W. König. Hydrodynamisch-akustische Untersuchungen .	549
IV.	J. Elster und H. Geitel. Notiz über eine neue Form der Apparate zur Demonstration der lichtelectrischen Entladung durch Tageslicht	564
V.	P. Drude und W. Nernst. Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf das Verhalten des Wismuths im Magnetfelde	568
VI.	L. Arons und H. Rubens. Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in isolirenden Flüssigkeiten	581
VII.	W. Wien. Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung	593
VIII.	G. Stern. Ueber mikrophonische Tonstärkemessung . . .	622
IX.	J. Mooser. Ueber die durch Zerstäuben der Kathode erhaltenen Metallschichten	639
X.	K. Olszewski. Ueber das Absorptionsspectrum und über die Farbe des flüssigen Sauerstoffs	663
XI.	P. Drude. Ueber die Brechung des Lichtes durch Metallprismen	666
XII.	G. J. Michaëlis. Ueber die Moleculartheorie der Elasticität fester Körper	674
Berichtigung	. . . . .	680

Die geehrten Herren Mitarbeiter erlaubt sich die Redaction der Annalen ergebenst zu ersuchen:

1) Die Manuscripte **druckfertig** einzuliefern und in den Correcturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.
2) die **Zeichnungen** in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuscript selbst einzuzeichnen), sowie, da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, recht genau die Stelle des Manuscriptes anzugeben, wo sie hingehören;
3) **Citate** am Rande oder unten auf den Seiten der Manuscripte (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik" üblichen Form mit Angabe des Namens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen;
4) falls ausnahmsweise mehr als die 50 von der Verlagsbuchhandlung kostenfrei gelieferten **Sonderabdrücke** gewünscht werden, dies bei Rücksendung des ersten Correcturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite gefälligst bemerken, alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mittheilungen aber an die Verlagsbuchhandlung richten zu wollen.

Lichtelektrische Apparate

nach **Elster u. Geitel** (Wied. Ann. 41. Pag. 161 u. 166) fertigt

Louis Müller-Unkel. Glastechniker,
Braunschweig.

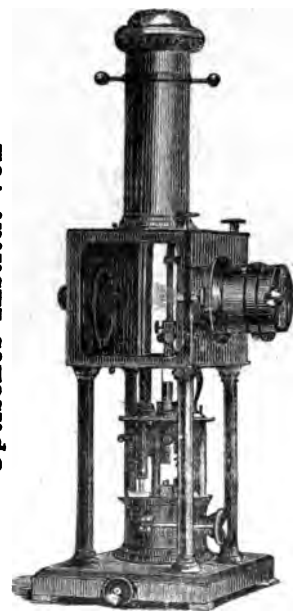
Gebrauchsanweisung und Preisverzeichniss franco und gratis.

Apparate

zur objectiven Darstellung

der Spectral- und Polarisations-Erscheinungen, mikroskopischer Vergrösserungen photographischer und gemalter Bilder von wissenschaftlichen Gegenständen, von Gegenden u. s. w.

Optisches Institut von



A. Krüss in Hamburg.

An Universitäten, hohen Lehranstalten und für öffentliche Vorträge mit grossem Erfolg vielfach im Gebrauch Glasphotogramme.

Preiscourante auf postfreie Anforderungen gratis.

Optisches Institut
von **A. Krüss** in **Hamburg.**

Verlag von **Joh. Ambr. Barth**
in Leipzig.

Dziobek, Otto. Die mathematischen Theorien der Planetenbewegungen. gr. 8°. VIII, 305 Seiten.] 1888. *M* 9.—

Zunächst für Mathematiker zur Einführung in die Mechanik des Himmels bestimmt, aber auch für Astronomen und für Physiker sehr beachtenswertes Buch. Jedem Abschnitt sind geschichtliche Uebersichten und Quellen-Nachweise für das eingehendere Studium beigefügt.

Stokes, George Gabriel. Das Licht. Zwölf Vorlesungen, gehalten in Aberdeen 1883—85, nebst zwei Vorlesungen über Absorption u. Fluorescenz des Lichtes. Autorisierte deutsche Uebersetzung von O. Dziobek. gr. 8°. XII, 308 S. mit Bildnis d. Verf. in Stahlstich.] 1888. br. *M* 5.—, i. f. Halbfranz *M* 7.—

Aus einer Besprechung: (Nature, No. 979.) Die glänzendste Eigenschaft der welche Stokes in seinen Vorlesungen entfaltet, ist die, dass er, obwohl bereit, auch durch Mathematiker, dort, wo, verschmäht, seine Zuhörer mit mathematischen Formeln zu füttern. Was er zu sagen hat, drückt er in scharfen, leicht verständlichen Worten aus und bemeistert so die schwierigsten Probleme mit einer Geschicklichkeit, die wir [illegible] grosser Mathematiker wie [illegible] und Br[illegible] wiederfinden.

Aeltere Jahrgänge u. Bände der Annalen der Physik u. Chemie

(Gren, Gilbert- und Poggendorff'sche Folge)

werden zu angemessenen Preisen gekauft

von der Verlagshandlung

Johann Ambrosius Barth · Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

PHYSICS

530.5
A613
V.42

SEP 5 19